

SÉRIE A : N° 356

N° D'ORDRE

1022

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Albert MOREL

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
LAURÉAT DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ÉTHERS PHÉNOLIQUES A FONCTION MIXTE
ET A FONCTION COMPLEXE DES ACIDES CARBONIQUE,
ORTHOPHOSPHORIQUE ET GLYCOLIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 mai 1900 devant la Commission d'examen.

MM. HAUTEFEUILLE . *Président.*

BOUTY
HALLER

Examineurs.

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1900

SÉRIE A : N° 356

N° D'ORDRE
1022

THÈSES

PRÉSENTÉES-

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Albert MOREL

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
LAURÉAT DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ÉTHERS PHÉNOLIQUES A FONCTION MIXTE
ET A FONCTION COMPLEXE DES ACIDES CARBONIQUE,
ORTHOPHOSPHORIQUE ET GLYCOLIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 mai 1900 devant la Commission d'examen.

MM. HAUTEFEUILLE . *Président.*
BOUTY } *Examineurs.*
HALLER }



LYON

A REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITE

4, RUE GENTIL, 4

1900

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen.

M. DARBOUX (Gaston), professeur. . . Géométrie supérieure.

Professeur honoraire.

M. HERMITE (Ch.).

Professeurs.

MM. DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
TROOST	Chimie.
LIPPMANN	Physique.
HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
BOUTY.	Physique.
APPELL	Mécanique rationnelle.
DUCLAUX.	Chimie biologique.
BOUSSINESQ	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
POINCARÉ (H.).	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
DELAGE (Yves)	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée
BONNIER (Gaston).	Botanique
DASTRE	Physiologie.
DITTE	Chimie.
MUNIER-CHALMAS	Géologie.
GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
WOLF	Astronomie physique.
KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
VÉLAIN	Géographie physique.
GOURSAT.	Calcul différentiel et calcul intégral.
CHATIN	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée
PELLAT	Physique.
HALLER	Chimie organique.

Professeurs-adjoints.

MM. PUISEUX	Mécanique et Astronomie.
RIBAN	Chimie analytique.
RAFFY.	Analyse et Mécanique.
LEDUC.	Physique.
MATRUCHOT.	Botanique.
HAUG	Géologie.
HADAMARD.	Calcul différentiel et calcul intégral.

Secrétaire.

M. FOUSSEREAU.

A MON ONCLE

MONSIEUR LE PROFESSEUR CAZENEUVE

Membre correspondant de l'Académie de Médecine.

HOMMAGE

D'AFFECTION ET DE RECONNAISSANCE

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR OFFRET

ALBERT MOREL



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550211_0030

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES
SUR
LES ÉTHERS PHÉNOLIQUES
A FONCTION MIXTE ET A FONCTION COMPLEXE
DES ACIDES
CARBONIQUE, ORTHOPHOSPHORIQUE ET GLYCOLIQUE

AVANT-PROPOS

Il existe des éthers phénoliques qui dérivent des acides carbonique, orthophosphorique et glycolique. Les recherches qui font l'objet de ce travail ont été entreprises dans le but d'étudier la préparation d'un certain nombre de ces éthers, en particulier des éthers mixtes phénoliques-alcooliques, ainsi que des éthers à fonction complexe : éthers-amides et éthers-amines, dérivés de ces trois acides.

Première partie. — Ethers carboniques.

A. L'oxychlorure de carbone $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ sert à la préparation de tous les éthers carboniques ; réagissant sur

les phénols, il peut donner naissance à deux séries d'éthers.

1° Des éthers à fonction complexe, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OR} \end{smallmatrix}$, conservant encore une fonction chlorure et appelés *chlorocarbonates*¹; aucun de ces éthers dérivés des phénols n'avait pu jusqu'ici être isolé, à l'état pur; je suis arrivé à indiquer un procédé de préparation qui permet d'obtenir un grand nombre de ces corps.

2° Des *carbonates*, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{OR} \end{smallmatrix}$, neutres ou symétriques, dont quelques termes étaient déjà connus; j'ai pu préciser leur mode de formation et décrire plusieurs de ces éthers non encore signalés.

B. *Les chlorocarbonates phénoliques* que j'ai préparés réagissant sur les alcools, ont donné naissance à des *carbonates mixtes alcooliques-phénoliques*, dont j'ai étudié les conditions de préparation à partir des différents alcools, et dont j'ai comparé quelques termes avec les carbonates mixtes obtenus dans la réaction inverse du chlorocarbonate d'éthyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ sur les phénols, par Fatianow², Pawlewski³, Bender⁴, Richter⁵.

¹ On donne encore à ces éthers $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OR} \end{smallmatrix}$ les noms de chlor-oxy-carbonates et de chloroformiates; je leur conserverai la dénomination de chlorocarbonates, adoptée par le *Dictionnaire de Wurtz*.

² Fatianow, *Jahresbericht*, 1864, p. 477.

³ Pawlewski, *Deutsch. chem. Ges.*, 1884, t. XVII, p. 1205.

⁴ Bender, *Deutsch. chem. Ges.*, 1880, t. XIII, p. 696.

⁵ A. Richter, *Journ. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXVII, 1883, p. 505.

En réagissant sur les *bases azotées*, ces chorocarbonates engendrent des éthers-amides, *carbamates* ou uréthanes, dont quelques-uns, non substitués dans le groupement AzH^2 , avaient été obtenus à partir de chlorocarbonates impurs et mal caractérisés qu'avaient rencontrés Kempf¹, Hentschel², Richter³. J'ai cherché à préciser et à généraliser ce procédé de préparation des carbamates, qui est commode et donne de bons résultats.

C. A côté du mode général de préparation des *éthers carboniques mixtes alcooliques phénoliques*, que je viens de signaler, j'ai employé, à la suite de recherches faites en collaboration avec M. le professeur Cazeneuve, l'action des *carbonates neutres phénoliques sur les alcools* ou sur les *alcooolates*. Ce dernier mode de préparation des éthers mixtes avait été l'objet d'une tentative infructueuse de la part de Seifert⁴, qui ne put obtenir que des carbonates dialcooliques et point de carbonate mixte. Etudiant l'action des différents alcools, des alcooolates alcalins, des solutions alcooliques des bases azotées, je suis arrivé à préciser les conditions dans lesquelles on peut remplacer, dans un carbonate phénolique symétrique, une fonction phénolique par une fonction alcoolique sans déplacer l'autre fonction phénolique. Ces recherches m'ont conduit à étudier l'action de certaines bases en solution alcoolique.

¹ Kempf, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1870, 2^e série, t. I, p. 402.

² Hentschel, *Journ. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXXVI, p. 99.

³ A. Richter, *loc. cit.*

⁴ Seifert, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1885, 2^e série, t. XXXI, p. 462, et *Bull. Soc. Chim.*, 1886, 2^e série, t. XLV, p. 603.

que sur les carbonates diphénoliques, et les conditions de formation de quelques *carbammates* à partir de ces éthers.

Pour la clarté de l'exposition, j'ai dès lors divisé cette étude sur les éthers carboniques en trois chapitres.

Chapitre I. — Action de COCl^2 sur les phénols et phénates. Préparation des chlorocarbonates et carbonates phénoliques.

Chapitre II. — Réaction des chlorocarbonates phénoliques.

Chapitre III. — Action des alcools et des alcoolates sur les carbonates phénoliques.

Seconde partie. — Ethers phosphoriques.

On a souvent rapproché l'acide carbonique de l'acide phosphorique $\text{PhO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, à cause d'analogies

que mettent en évidence les données thermochimiques.

J'ai recherché si ces analogies se poursuivent dans les propriétés des éthers dérivés de ces deux acides; c'est pourquoi, j'ai étudié la formation des *éthers mixtes alcooliques phénoliques*, ainsi que des *éthers amides* que l'on peut obtenir à partir de PhO Cl^3 .

La plupart de ces éthers étaient complètement inconnus, sauf quelques éthers-amides préparés par Stokes ¹, ou par Wallach ². Je me suis surtout attaché à les obte-

¹ Stokes, *American chemical journal*, 1893, t. XV, p. 201, et 1894, t. XVI, p. 126.

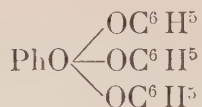
² Wallach und Heymer, *Deutsch. chem. Ges.*, 1875, t. VIII, p. 1235.

nir par des méthodes comparables à celles que j'avais employées pour les éthers carboniques, en m'efforçant de faire ressortir analogies et différences entre ces séries d'éthers.

J'ai divisé cette deuxième partie, limitée à l'étude des dérivés du benzénol, en deux chapitres.

Chapitre I. — Réaction des chlorophosphates phénoliques.

Chapitre II. — Action des alcools et des alcoolates sur le phosphate triphénylique.



Troisième partie. — Ethers glycoliques.

On peut considérer l'acide carbonique $\text{CO} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$, comme le premier terme d'une série homologue d'acides-alcools dont le second terme serait l'acide glycolique $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{OH} \\ | \\ \text{CO OH} \end{matrix}$. J'ai recherché si les propriétés des éthers de l'acide glycolique se rapprochent de celles des éthers carboniques que j'avais étudiées. Les éthers glycoliques dérivent du chlorure d'acétyle monochloré $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{CO Cl} \end{matrix}$ dont j'ai comparé les réactions sur le phénol avec celles de CO Cl^2 . J'ai encore indiqué les similitudes de propriétés qui peuvent exister entre le *chloroglycolate* ou *chloracétate de phényle* $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{CO O C}^6\text{H}^5, \end{matrix}$

corps découvert mais non étudié par Prévost¹, et les chlorocarbonates, entre le *glycolate neutre de phényle* $\text{CH}^2\text{O C}^6\text{H}^5$ $\text{CO O C}^6\text{H}^5$ que j'ai réussi à préparer et le carbonate de phényle.

J'ai dès lors divisé cette étude en trois chapitres :

Chapitre I. — Réactions du chlorure d'acétyle monochloré sur le phénol.

Chapitre II. — Réactions du chloroglycolate de phényle $\left| \begin{array}{l} \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{CO O C}^6\text{H}^5 \end{array} \right.$.

Chapitre III. — Action des alcools et des alcoolates sur le glycolate neutre de phényle $\left| \begin{array}{l} \text{CH}^2\text{O C}^6\text{H}^5 \\ \text{CO O C}^6\text{H}^5 \end{array} \right.$.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de chimie organique de la Faculté de médecine et de pharmacie de l'Université de Lyon, sous la direction de mon oncle M. le professeur Cazeneuve, auquel je suis heureux de dédier ce travail comme un témoignage de toute mon affection et de ma reconnaissance.

M. Barral, professeur agrégé, n'a cessé de me prodiguer ses conseils éclairés, je le prie d'accepter ici tous mes remerciements.

Les mesures physiques nécessitées pour cette étude ont été faites au laboratoire de minéralogie de la Faculté des sciences sous la direction de mon maître

¹ Prévost, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1870, 2^e série, t. IV, p. 379.

M. le professeur Offret ; en particulier, les propriétés cristallographiques d'un certain nombre d'éthers y ont été déterminées.

M. Offret me permettra de lui présenter ici l'hommage de ma profonde gratitude.

PREMIÈRE PARTIE

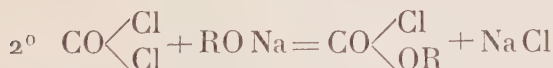
ÉTHERS CARBONIQUES

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE L'OXYCHLORURE DE CARBONE SUR LES PHÉNOLS ET LES PHÉNATES

I. PRÉPARATION DES CHLOROCARBONATES PHÉNOLIQUES

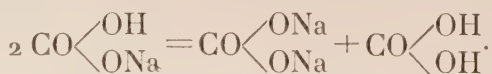
L'oxychlorure de carbone réagit, molécule à molécule, sur un grand nombre de phénols à fonction simple, à une température supérieure à 150°, en tube scellé; il réagit à froid sur les phénates alcalins; dans l'un et l'autre cas, il donne naissance aux chlorocarbonates phénoliques, d'après l'une des deux équations :



Mais ces équations sont purement théoriques, et en réalité, les réactions sont beaucoup plus compliquées ;

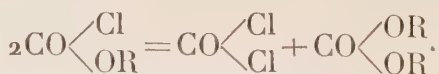
elles s'accompagnent toujours de la formation d'éther neutre $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{OR} \end{smallmatrix}$.

On peut remarquer que parmi un grand nombre de dérivés de l'acide carbonique, les corps à formule symétrique se forment bien plus facilement que les corps à fonction complexe. Ces derniers sont, du reste, souvent beaucoup moins stables que les corps symétriques ; ainsi, l'on voit deux molécules d'un dérivé asymétrique s'unir pour donner une molécule de chacun des deux dérivés symétriques, par exemple le carbonate de soude quand on le calcine



Une décomposition analogue a lieu dans un grand nombre de circonstances avec les chlorocarbonates phénoliques.

Ces éthers sont beaucoup moins stables que les éthers alcooliques correspondants, car, tandis que ceux-ci distillent sans altération à la pression ordinaire, les chlorocarbonates phénoliques subissent la décomposition exprimée par la réaction



On conçoit donc que ces chlorocarbonates phénoliques soient difficiles à préparer à l'état pur avec de bons rendements, aussi ces corps n'ont-ils été qu'entre-vus par les auteurs qui se sont occupés de cette question.

Historique de la préparation des chlorocarbonates phénoliques. — Kempf¹ est le premier chimiste qui ait fait réagir l'oxychlorure de carbone sur les phénols; il a obtenu le chlorocarbonate de phényle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, mais il n'a pas pu l'isoler à l'état pur ni en donner une description complète.

Après avoir fait réagir COCl^2 liquide (2 p.) sur le phénol (4 p.), en tube scellé, à 140° - 150° , il a obtenu un produit liquide composé d'une partie incristallisable à odeur piquante et des cristaux fondant à 75° , que l'analyse caractérisa comme étant du carbonate neutre $\text{CO} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \searrow \text{OC}^6\text{H} \end{smallmatrix}$.

Le produit liquide se décomposait en grande partie à la distillation, en phosgène et carbonate neutre; le distillatum à odeur piquante contenait du Cl et se décomposait par la soude étendue; il était insoluble dans l'eau froide, qui ne l'attaquait que lentement. Kempf ayant analysé ce corps, qu'il supposait être le chlorocarbonate de phényle à cause de sa transformation en carbamate de phényle, ne put obtenir un dosage correspondant à la formule $\text{CO} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. Par un procédé analogue, il entrevit le chlorocarbonate d'orthocrésol, mais il ne put davantage l'isoler.

En 1887, Hentschel² a fait réagir sur le phénate de soude le chlorocarbonate de méthyle trichloré

¹ Kempf, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1870, 2^e série, t. I, p. 402.

² Hentschel, *Journ. für prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXXVI, p. 99.

$\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{OCCl}^3 \end{smallmatrix}$. Il a obtenu ainsi un corps liquide qui bouillait à 187° (non corrigé) en se décomposant en COCl^2 et $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$. Hentschel put analyser la portion du liquide qui ne s'était pas entièrement décomposée, et il caractérisa ainsi ce corps comme étant $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$. Il a obtenu d'une façon analogue le chlorocarbonate de gaïacol, qu'il n'a pas analysé et dont il ne donne pas les propriétés.

Aug. Richter¹ suppose avoir rencontré le chlorocarbonate de thymol dans l'action de COCl^2 sur une solution aqueuse de thymate de Na. Il a obtenu ainsi un produit liquide à odeur piquante, qu'il n'a ni isolé ni analysé, et qu'il a simplement caractérisé par sa transformation en carbonate de thymol.

Tous ces auteurs avouent qu'ils ne purent rectifier leurs produits, qui se décomposaient à la distillation sous la pression ordinaire.

MM. Béhal et Choay² disent, dans leur étude sur la préparation industrielle du carbonate de gaïacol, que dans la réaction de COCl^2 sur le gaïacol au sein d'une solution hydroalcoolique de soude, il doit se faire « un dérivé monogaïacolé du chlorure de carbonyle

$\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^4 \text{OCH}^3 \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ qui réagit sur l'alcool avec éléva-

¹ A. Richter, *Journ. für prakt. Chem.*, 1883, 2^e série, t. XXVII p. 505.

² Béhal et Choay, *Bull. Soc. Chim.*, 1894, 3^e série, t. XI, p. 703.

tion de température, en donnant probablement le dérivé

éthylé correspondant $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}^{(1)}\text{H}^4\text{OCH}^{(2)}\text{H}^3 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{matrix}$ ». Ces chi-

mistes n'ont pas approfondi cette réaction et ne décrivent pas le chlorocarbonate dont ils parlent.

Les éthers chlorocarboniques des phénols étaient donc à peu près inconnus quand, M. Barral et moi, nous cherchâmes un moyen de préparer ces corps à l'état pur avec de bons rendements. Aidé des remarques faites par M. Barral dans le cours de ses recherches sur les carbonates des phénols perchlorés, j'ai étudié de près l'action de COCl^2 sur les phénols et les phénates alcalins, et je suis arrivé à un procédé de préparation donnant les chlorocarbonates d'un grand nombre de phénols avec des résultats satisfaisants.

Remarques sur l'action de COCl^2 sur les phénols et phénates alcalins. — Pour préparer les éthers chlorocarboniques des phénols, il faut rejeter le procédé qui consiste à faire réagir COCl^2 sur les phénols en tube scellé. En effet cette réaction n'a lieu qu'au-dessus de 150° , température à laquelle la plupart des chlorocarbonates ne sont plus stables et se décomposent facilement en COCl^2 et carbonate double ; de plus elle exige une manipulation longue et coûteuse, et elle s'accompagne de la formation de goudrons ; les rendements sont très mauvais.

L'oxychlorure de carbone réagit à froid sur les phénates alcalins, et cette réaction, si elle est effectuée dans des conditions ménagées, peut être utilisée pour la préparation des chlorocarbonates.

L'action de COCl^2 sur les phénates alcalins secs¹, qui est très violente, parfois même explosive, s'accompagne de la formation de matières goudroneuses et ne donne pas de bons résultats.

En faisant passer COCl^2 dans les solutions aqueuses des phénates alcalins de concentration variable, j'ai vu qu'en réglant convenablement les conditions de l'expérience, on pouvait obtenir à volonté soit le chlorocarbonate, soit le carbonate symétrique, avec un rendement élevé.

Profitant de ce qu'un certain nombre de chlorocarbonates phénoliques, qui ne distillent pas sans décomposition à la pression ordinaire, ne sont pas altérés par la distillation dans le vide sous 10 à 20^{mm} de pression, ainsi que j'ai pu m'en rendre compte après de nombreux essais, j'ai réussi à rectifier ces éthers et à les obtenir à l'état pur.

Pour préparer un chlorocarbonate phénolique, il faut employer les quantités de phénate alcalin et de COCl^2 théoriques indiquées par l'équation $\text{COCl}^2 + \text{RONa} = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{smallmatrix} + \text{NaCl}$. En me plaçant dans ces conditions, c'est-à-dire en versant une solution aqueuse d'une molécule de phénate alcalin dans une molécule de COCl^2 en solution à 20% dans le toluène, j'ai fait plusieurs expériences pour étudier le rôle de la concentration aqueuse et celui de la température à laquelle la réaction s'effectue.

¹ J'ai employé dans ces essais les phénates alcalins préparés par le procédé de Forcrand. *Ann. Phys. et Chim.* (6^e série), t. XXX, 1893, p. 60.

Les résultats que j'ai obtenus sont résumés dans les remarques suivantes :

1° Plus la solution du phénate alcalin est concentrée, plus il se forme de carbonate neutre et moins il se fait de chlorocarbonate, en même temps que le dégagement de chaleur est plus considérable.

Avec une solution de concentration faible (5 à 10 %), le dégagement de chaleur est minime et la réaction donne de bons rendements en chlorocarbonate, si l'on effectue le mélange lentement. Avec une solution plus concentrée (40 à 50 %), on obtient uniquement du carbonate neutre, si on laisse la température s'élever.

2° A une température trop basse (0° à 10°), la réaction se fait mal ou pas du tout, COCl_2 reste presque inattaqué. La température la plus favorable à la formation du chlorocarbonate est 15° à 18° environ.

3° Lorsque l'élévation de température est trop forte, au-dessus de 40° à 50°, l'oxychlorure ne réagit que sur la soude et non sur le phénol, il se forme du chlorure et du carbonate alcalin avec mise en liberté de phénol.

4° Dans les conditions de concentration et de température convenables, il est impossible d'éviter cette formation de carbonate alcalin, si l'on opère avec quelques phénates tels que ceux des naphthols α et β et des diphénols, et aussi avec les solutions alcalines de phénols ayant subi de nombreuses substitutions : par exemple avec celles de pentachlorophénol et de trinitrophénol. Dans ces cas, le phénol est mis en liberté, il se fait un peu de carbonate symétrique et très peu de chlorocarbonate.

J'ai encore à signaler que l'emploi de la solution

à 20 %. d'oxychlorure de carbone dans le toluène donne de bons résultats dans la préparation des chlorocarbonates, car le toluène se rassemblant à la surface de la solution aqueuse dissout très bien le chlorocarbonate à mesure qu'il se forme, et le soustrait ainsi à l'action de l'excès de phénate alcalin ou de soude libre, ainsi qu'à l'action de l'eau qui est d'autant plus nuisible que la température est plus élevée. Il est facile d'éliminer le toluène par distillation sous pression réduite, quand l'opération est terminée. Ainsi conduite, cette préparation devient aussi peu coûteuse que possible.

Préparation des chlorocarbonates phénoliques. — En tenant compte de ces observations, voici à quel manuel opératoire j'ai eu recours, pour préparer les différents chlorocarbonates que je décrirai plus loin.

Dans un grand flacon, on verse un peu plus d'une molécule de COCl_2 en solution à 20 % dans le toluène, par exemple 500 grammes de cette solution ; et on y fait tomber peu à peu, en mince filet ou par petites portions de 25 grammes environ, une solution aqueuse à 5 %, d'une molécule du phénol dont on veut obtenir le chlorocarbonate (soit par exemple 94 grammes dans le cas du benzénol) et d'une molécule de soude (40 grammes). On agite continuellement en refroidissant, afin que la température ne dépasse pas 18° à 20°. La solution aqueuse prend d'abord un aspect laiteux, puis redevient claire après une agitation convenable, par dissolution du chlorocarbonate dans le toluène ; on

verse alors une nouvelle quantité de la solution aqueuse et on agite. La réaction est terminée lorsque toute la solution de phénate a été introduite et que le liquide est redevenu limpide ; cependant, lorsqu'il se forme du carbonate neutre et que celui-ci est peu soluble (par exemple dans le cas du carbonate de pentachlorophénol), le liquide est laiteux.

Dans cette préparation, il ne se fait absolument pas de goudrons, les liquides restent incolores.

L'opération achevée, on sépare la solution toluénique par décantation, on la filtre et on la sèche parfaitement sur du chlorure de calcium, puis on distille cette solution sous pression réduite, jusqu'à élimination complète de COCl_2 en excès et du toluène. Le résidu liquide, qui ordinairement ne contient pas de phénol, est alors rectifié dans le vide.

Sous 25^{mm} , il passe d'abord, à une température voisine de 100° - 110° (à 97° - 98° dans le cas du chlorocarbonate de benzénol), environ 100 grammes d'un produit liquide incolore, bouillant sans décomposition et restant liquide, puis, le thermomètre s'élevant rapidement au-dessus de 200° , il passe encore une quinzaine de grammes d'un produit qui cristallise par refroidissement. Ce dernier corps est du carbonate symétrique très pur $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{OR} \end{smallmatrix}$.

Le produit liquide qui a passé à une température voisine de 100° à 110° variant avec le phénol employé, est du chlorocarbonate phénolique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OR} \end{smallmatrix}$ très pur,

préparé ainsi avec des rendements qui atteignent environ 70 %.

Ce produit est en général assez pur pour être analysé, sans avoir besoin d'être rectifié à nouveau : cependant, pour plus de certitude, j'ai distillé une seconde fois tous les chlorocarbonates obtenus sous 20 à 25^{mm}, sans observer de variations dans le point d'ébullition, ni de décomposition quelconque. Le procédé que je viens d'indiquer convient à la préparation des chlorocarbonates de benzénol, des crésols o. m. et p., de gaïacol, de thymol, d'eugénol, de monochlorophénol, de trichlorophénol, etc ; il est toujours applicable, mais donne de moins bons rendements pour la préparation des chlorocarbonates de quelques dérivés polysubstitués des phénols, par exemple du pentachlorophénol, ou de dérivés substitués par des radicaux très électro-négatifs, par exemple nitrophénols.

Enfin, la préparation des chlorocarbonates des deux naphthols α et β semble être particulièrement difficile, ces éthers étant beaucoup moins stables que ceux des autres phénols.

Propriétés générales des chlorocarbonates phénoliques. — Ces corps sont ordinairement liquides à 0°, sauf quelques exceptions, par exemple les chlorocarbonates de tribromophénol et de pentachlorophénol, fusibles le premier à 53°-55° et le second à 56°.

Ils distillent pour la plupart sans décomposition, dans le vide, sous 25^{mm} et même sous 40^{mm}. Cependant les chlorocarbonates solides bouillant à une température assez élevée dans le vide, même sous 10^{mm}, se dé-

composent en grande partie et parfois totalement, quand on les rectifie.

Tous les chlorocarbonates phénoliques se décomposent à l'ébullition sous la pression ordinaire, c'est-à-dire au-dessus de 185° , en donnant de l'oxychlorure de carbone et du carbonate symétrique.

Les chlorocarbonates liquides sont complètement incolores quand ils viennent d'être distillés ; mais après quelques jours, plusieurs prennent une teinte rose, puis rouge ou violette, même s'ils sont conservés dans des flacons absolument clos.

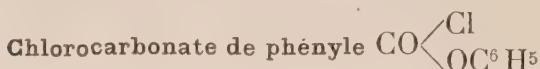
Leur odeur est piquante et aromatique ; leurs vapeurs sont très irritantes pour les yeux et les voies respiratoires, elles produisent de la céphalalgie ; il est prudent d'éviter leur action, car elles sont toxiques.

Tous ces corps sont insolubles dans l'eau froide et dans les solutions alcalines très faibles, qui ne les décomposent que lentement à froid, assez rapidement à chaud. Ils sont solubles en toutes proportions dans les alcools, qui ne les attaquent pas sensiblement à froid. Ils sont très solubles dans la plupart des dissolvants organiques, notamment à froid dans l'éther de pétrole, ce qui permet de les séparer des carbonates symétriques fort peu solubles dans ce dissolvant.

Ils doivent être conservés à l'abri de toute trace d'humidité ; ils restent alors sans subir de décomposition appréciable, pendant plusieurs mois. Ces corps, malgré leur instabilité relative, possèdent de grandes affinités réactionnelles, qui m'ont permis de préparer un certain nombre de dérivés, en particulier des car-

bonates mixtes alcooliques-phénoliques, des carbamates phénoliques ou uréthanes.

Descriptions de quelques chlorocarbonates phénoliques. — Ces éthers ont tous été préparés suivant le manuel opératoire que j'ai indiqué.



Ce corps rectifié deux fois dans le vide sous 20^{mm} a été analysé ;

1° Dosage du Cl.

Poids de matière 0^{gr} 2835.

AgCl 0^{gr} 2554.

Soit en centièmes :

Trouvé Cl. 22,29

Calculé pour C⁷ H⁵ O² Cl . . . Cl. 22,68

2° Dosage de C et H.

Poids de matière 0^{gr} 3137

CO² 0^{gr} 6122

H²O 0^{gr} 9991

Soit en centièmes.

Trouvé { C. 53,22
H. 3,51

Calculé pour C⁷ H⁵ O² Cl . . . { C. 53,67
H. 3,19

Le chlorocarbonate de phényle est un liquide incolore prenant peu à peu une teinte rouge groseille. Il bout sans décomposition à 95° sous 20^{mm}. A la pres-

sion ordinaire, l'ébullition se produit à 187° avec décomposition en COCl^2 et $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ fusible à 78° .

Chlorocarbonate d'orthocrésyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$
(1) (2)

Cet éther, rectifié deux fois sous 25^{mm} , a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du Cl.

Matière $0^{\text{gr}} 2322$
 Ag Cl $0^{\text{gr}} 1983$

Soit en centièmes.

Trouvé : Cl. 21,13
 Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^2\text{Cl}$ Cl. 20,82

Le chlorocarbonate d'orthocrésyle est un liquide incolore quand il vient d'être distillé. Il bout à 114° sous 25^{mm} ; à la pression ordinaire il distille vers 195° , en se décomposant en COCl^2 et en carbonate d'ortho-

crésyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \\ \text{OC}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ fusible à 54° .
(1) (2)

Chlorocarbonate de métacrésyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$
(1) (3)

Ce produit, rectifié deux fois sous 25^{mm} , a été analysé :

Dosage du Cl.

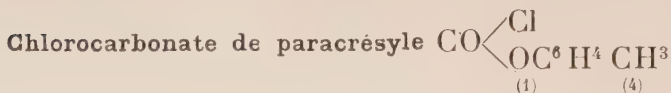
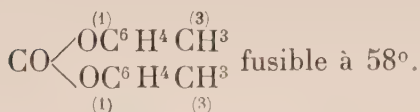
Matière $0^{\text{gr}} 2771$
 Ag Cl. $0^{\text{gr}} 2300$

Soit en centièmes.

Trouvé Cl. 20,54

Calculé pour $C^8 H^7 O^2 Cl$ Cl. 20,82

Le chlorocarbonate de métacrésyle est un liquide incolore devenant violet. Il bout à 118° sous 25^{mm} ; à la pression ordinaire il distille vers 198° , en se décomposant en $COCl^2$ et en carbonate de métacrésyle



Ce produit rectifié deux fois sous 25^{mm} , donne à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du Cl.

Matière, $0^{gr} 3049$

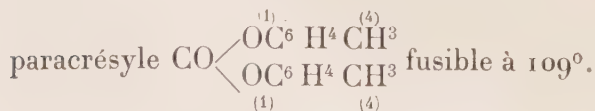
AgCl. $0^{gr} 2536$

Soit en centièmes.

Trouvé Cl. 20,59

Calculé pour $C^8 H^7 O^2 Cl$ Cl. 20,82

Le chlorocarbonate de paracrésyle est un liquide incolore quand il vient d'être distillé. Il bout à 118° - 119° sous 25^{mm} ; à la pression ordinaire, il distille vers 198° , en se décomposant en $COCl^2$ et en carbonate de





Ce corps, rectifié deux fois sous 25^{mm}, est absolument analogue aux éthers précédents, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du Cl.

Matière. 0^{gr} 3621

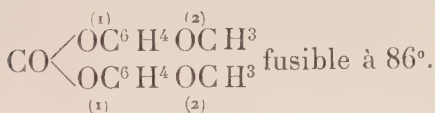
Ag Cl. 0^{gr} 2986

Soit en centièmes.

Trouvé Cl. 20,40

Calculé pour C⁸H⁷O³Cl. . . . Cl. 20,11

Le chlorocarbonate de gaïacol est un liquide incolore devenant peu à peu violet; son odeur rappelle toujours celle de la créosote. Il bout à 112° sous 25^{mm}; à la pression ordinaire, il bout vers 190° en se décomposant en COCl² et carbonate symétrique de gaïacol



Cet éther, rectifié deux fois sous 25^{mm}, donne à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du Cl.

Matière 0^{gr} 2971

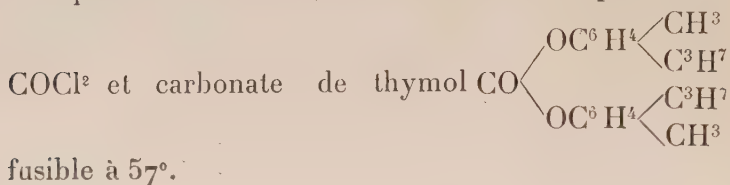
Ag Cl. 0^{gr} 1967

Soit en centièmes.

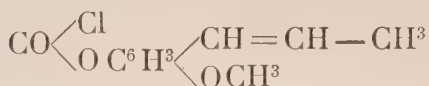
Trouvé. Cl. 16,38

Calculé pour C¹¹H¹⁴O²Cl. . . . Cl. 16,70

Le chlorocarbonate de thymol est un liquide incolore quand il vient d'être distillé. Il bout à 122°-124° sous 25^{mm}; à la pression ordinaire, il bout en se décomposant en



Chlorocarbonate d'eugénol



Cet éther, rectifié deux fois sous 25^{mm}, donne à l'analyse :

Dosage du Cl.

Matière 0^{gr} 3815

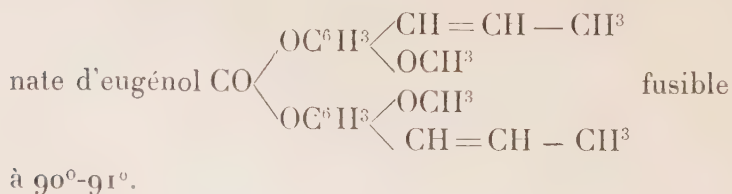
AgCl. 0^{gr} 2489

Soit en centièmes.

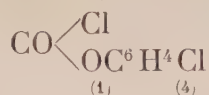
Trouvé Cl 16,14

Calculé pour C¹¹ H¹¹ O³ Cl. . . Cl 16,67

Le chlorocarbonate d'eugénol est un liquide incolore quand il vient d'être distillé. Il bout à 139° sous 25^{mm}; sous la pression ordinaire il bout au-dessus de 200°, en se décomposant en COCl² et carbo-



Chlorocarbonate de paramonochlorophénol



Cet éther, rectifié deux fois sous 25^{mm}, donne à l'analyse :

Dosage du Cl.

Matière 0^{gr} 2687

AgCl. 0^{gr} 4009

Soit en centièmes :

Trouvé. Cl. 36,91

Calculé pour C⁷H⁴O²Cl². . . Cl. 36,64

Le chlorocarbonate de paramonochlorophénol est un liquide incolore quand il vient d'être distillé. Il bout à 125°-128° sous 25^{mm}; à la pression ordinaire, il bout vers 210° en se décomposant en CO Cl² et carbonate de

paramonochlorophénol $\text{CO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^4\text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^4\text{Cl} \end{cases} \begin{matrix} (1) & (4) \\ (1) & (4) \end{matrix}$ fusible à 144°.

Chlorocarbonate de trichlorophénol



Ce corps a été obtenu à partir du trichlorophénate (Cl. 2, 4, 6) : sa préparation s'effectue avec de moins bons rendements que ceux de la préparation des éthers précédents, car elle s'accompagne toujours de la formation de carbonate de soude et de mise en liberté de phénol.

Cet éther, rectifié deux fois sous 25^{mm}, a été analysé :

Dosage du Cl.

Matière 0^{gr} 4083.

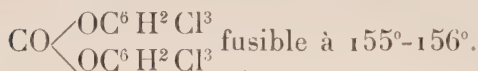
AgCl 0^{gr} 8919.

Soit en centièmes :

Trouvé. Cl. 54,01.

Calculé pour C⁷ H² O² Cl⁴ . . . Cl. 54,61.

Le chlorocarbonate de trichlorophénol (2, 4, 6) est un liquide incolore quand il vient d'être distillé. Il bout à 142° sous 40^{mm}, à 136° sous 25^{mm}; il bout au-dessus de 200° à la pression ordinaire, en se décomposant en COCl² et carbonate de trichlorophénol



II. PRÉPARATION DES ÉTHERS CARBONIQUES SYMÉTRIQUES DES PHÉNOLS

La préparation des carbonates neutres phénoliques $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OR} \\ \text{OR} \end{array}$ a fait l'objet de nombreuses recherches depuis le travail de Kempf¹, qui, le premier, a obtenu le carbonate de phényle $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{array}$. Un certain nombre de ces éthers sont connus et sont même devenus des médicaments préparés par l'industrie, tel le carbonate

de gaïacol $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OC}^{(1)}_6 \text{H}^3 \text{OCH}^3 \\ \text{OC}^{(1)}_6 \text{H}^3 \text{OCH}^3 \end{array}$ dont MM. Béhal et

¹ Kempf, *loc. cit.*

Choay¹ ont étudié la fabrication. Les carbonates des phénols monoatomiques doivent être préparés en faisant passer un courant de COCl^2 dans une solution assez concentrée (60 à 70 %) de phénate de soude : procédé bien préférable à celui qui consistait à faire réagir COCl^2 sur le phénol en tube scellé. Nous nous sommes rendu compte, M. Barral et moi, que ce procédé donne de bien meilleurs rendements et des produits plus purs que ceux obtenus par l'ancienne méthode, qui consistait à faire passer un courant de COCl^2 dans une solution hydroalcoolique de phénate de soude, car dans ces conditions il se faisait du carbonate mixte alcoolique-phénolique, ce qui diminuait la quantité de carbonate symétrique formé. Je décrirai en outre, plus loin, comment les alcoolates alcalins décomposent les carbonates diphenoliques ; il est donc indispensable, dans la préparation de ces derniers, d'éviter l'emploi de l'alcool comme dissolvant.

J'ai obtenu, soit par décomposition des chlorocarbonates phénoliques, soit par action directe de COCl^2 sur une solution aqueuse concentrée à 60 ou 70 % de phénate de sodium, un certain nombre de carbonates neutres, parmi lesquels ceux d'orthocrésol, métacrésol, eugénol, ortho et paramonochlorophénols, naphtols α et β n'avaient jamais été décrits.

Ces éthers ont été purifiés facilement par lavage à la lessive de soude qui décompose la petite quantité de chlorocarbonate qui a pu se former, puis par cristallisation dans un dissolvant organique. Ils sont tous assez

¹ Béhal et Choay, *loc. cit.*

peu solubles à froid dans l'alcool et dans l'éther de pétrole et plus solubles à chaud dans ces liquides; ils se déposent, par refroidissement, de ces solutions faites à chaud, sous forme de petits cristaux incolores, très solubles dans l'éther, le chloroforme, le benzène, l'acide acétique, la pyridiné, etc. On peut encore les purifier par distillation, sauf pour les carbonates des naphthols α et β peu stables, car ils distillent très bien dans le vide et même à la pression ordinaire : ils donnent ainsi des liquides incolores à odeur très aromatique, qui cristallisent par refroidissement.



Le point de fusion de ce corps semblait n'être pas encore bien fixé, car d'après Kempf¹ il est à 75°, d'après Hentschel² et Echenroth³ il est à 78°, et A. Richter⁴ dit avoir obtenu un tel éther fusible à 88°.

J'ai pris le point de fusion d'un grand nombre d'échantillons de cet éther, je l'ai toujours trouvé compris entre 77°5 et 78°5.

J'ai préparé du carbonate de phényle très pur, par décomposition sous l'action de l'eau chaude du chloro-carbonate de phényle pur, puis par cristallisation dans le benzène répétée jusqu'à obtention d'un produit à

¹ Kempf, *loc. cit.*

² Hentschel, *loc. cit.*

³ Echenroth, *Deutsch. Chem. Ges.*, 1890, t. XXIII, p. 693.

⁴ A. Richter, *loc. cit.*

point de fusion invariable. Cet échantillon a donné à l'analyse les résultats suivants :

Matière	0 ^{gr} 3452
Acide carbonique	0 ^{gr} 9210
Eau	0 ^{gr} 1410

Soit en centièmes :

Trouvé	{ C. 72,7
	{ H. 4,53
Calculé pour $C^{13} H^{10} O^3$	{ C. 72,8
	{ H. 4,67

J'ai trouvé comme point de fusion pour ce corps 78° 1.

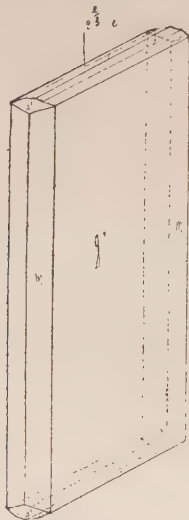
Le carbonate de phényle cristallise de ses solutions alcooliques ou éthérées en petites aiguilles blanches. J'ai réussi, en abandonnant à une évaporation lente du carbonate de phényle dissous dans un mélange d'alcool et d'éther, ou dans le chloroforme, à obtenir des cristaux assez gros. Ce carbonate se présente ainsi sous la forme de lamelles très aplaties et appartenant au système orthorhombique; j'en ai fait moi-même l'étude cristallographique.

L'évaporation lente des dissolutions de carbonate de phényle très pur dans un mélange d'alcool et d'éther absolus à volumes égaux permet d'obtenir des cristaux incolores, bien transparents, très nets et bien étudiables. La cristallisation effectuée dans le chloroforme ou la pyridine donne des lamelles plus grandes, mais moins bonnes pour l'étude cristallographique.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

Les cristaux étudiés sont en lamelles allongées et très aplaties, ayant environ 2 à 3^{cm} de long, sur 4

à 5^{mm} de large et 1^{mm} d'épaisseur, conformes à la figure ci-jointe.



Système cristallin : orthorhombique.

Paramètres des axes : $a = 1,569$, $b = 1$, $c = 0,806$.

Faces constatées : $\left\{ \begin{array}{ccccc} g^1 & m & a^1 & e^1 & e_3^2 \\ (100) & (110) & (011) & (101) & (302) \end{array} \right.$

Aplatissement : suivant g^1 (100).

Clivage : suivant h^1 (010).

Angles des normales aux faces

					Observé	Calculé
Zones principales	h^1	g^1	$\left\{ \begin{array}{l} m \ g^1 \\ m \ m \\ g^1 \ g^1 \\ g^1 \ e_3^2 \\ p \ g^1 \\ (001) \ (100) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (110) \ (100) \\ (110) \ (\bar{1}10) \\ (100) \ (\bar{1}00) \\ (100) \ (302) \\ (100) \ (101) \\ (101) \ (101) \\ (302) \ (\bar{3}02) \end{array} \right.$	$\overline{57^\circ 30'}$	$\overline{F.}$
					$114^\circ 58'$	$F.$
					$179^\circ 58'$	$F.$
					$62^\circ 45'$	$62^\circ 49'$
					$52^\circ 34'$	$52^\circ 22'$
					$74^\circ 55'$	$75^\circ 6'$
					$54^\circ 29'$	$54^\circ 22'$

			Observé	calculé
Zone principale	p	h^1	$g^1 a^1 (100) (011)$	99 3
	(001)	(100)		»
Zone secondaire	a^1	a^1	$a^1 a^1 (011) (0\bar{1}1)$	77° 49
	(011)	$(0\bar{1}1)$		F.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Signe positif (+).

Orientation de l'ellipsoïde des indices. — Face d'aplatissement g^1 parallèle au plan des axes.

n_g bissectrice de l'angle aigu des axes dirigée suivant $p g^1 (001) (100)$.

Contrôle optique de la détermination du système cristallin. — La direction d'extinction rigoureusement longitudinale des cristaux reposant sur la face $g^1 (100)$ et le parallélisme de cette même face au plan des axes optiques sont des preuves indéniables de la nature orthorhombique du cristal.

Détermination de l'orientation de l'ellipsoïde des indices. — L'examen des cristaux reposant sur $g^1 (100)$ donne en lumière convergente monochromatique (lentille Bertrand) une série d'hyperboles très nettes et en lumière blanche convergente des lignes d'extinction floues caractéristiques du parallélisme au plan des axes.

Détermination du signe. — Les cristaux de carbonate de phényle donnent facilement, grâce à un plan de clivage h^1 , des lamelles à faces parallèles orientées suivant h^1 , qui en lumière convergente montrent dans sa

direction pg^1 la bissectrice de l'angle aigu des axes. Le procédé du quartz compensateur et celui du mica $1/4$ d'onde employés avec de pareilles lames, soit épaisses, soit minces, m'ont permis de déterminer le signe $+$.



Ce corps n'a pas été décrit, non plus que le suivant. Il cristallise en fines aiguilles incolores, fusibles à 53° - 54° , présentant tous les caractères de solubilité du carbonate de phényle.

L'analyse de ce corps a donné :

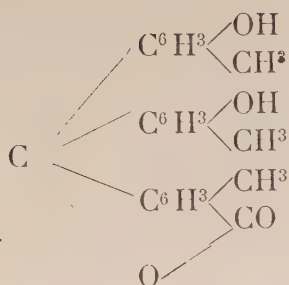
Matière	o ^{gr} 2463
Acide carbonique	o ^{gr} 6701
Eau	o ^{gr} 1345

Soit en centièmes :

Trouvé	{	C . . .	74,19
		H . . .	6,06
Calculé pour $\text{C}^{15} \text{H}^{14} \text{O}^3$	{	C . . .	74,38
		H . . .	5,74

Le carbonate d'orthocrésyle présente une réaction singulière : lorsqu'on chauffe un mélange de 1 partie de cet éther avec 2 ou 3 parties de chaux sodée, il se produit une réaction assez violente qui donne naissance à une matière colorante violette en laquelle se transforme tout le carbonate. M. Cazeneuve¹ a reconnu que cette matière colorante est un homologue de la phtaléine de l'orthocrésol.

¹ Cazeneuve, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXI, 1899, n° 2, p. 70.



Les carbonates de métacrésyle et de paracrésyle ne donnent nullement cette transposition moléculaire.



Cet éther a les mêmes propriétés physiques que le précédent ; il fond à 58°.

L'analyse de ce corps a donné :

Matière	0 ^{gr} 2921
Acide carbonique	0 ^{gr} 8007
Eau	0 ^{gr} 1575

Soit en centièmes :

Trouvé	{ C . . .	74,75
	{ H . . .	5,98
Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁴ O ³	{ C . . .	74,38
	{ H . . .	5,74



Cet éther fond à 109° et présente les mêmes pro-

priétés physiques que les précédents ; cependant il m'a été possible de l'obtenir en cristaux beaucoup plus beaux que ceux de ses deux isomères. Par évaporation lente de sa solution dans le chloroforme, il cristallise en beaux prismes *monocliniques* dont j'ai fait l'étude cristallographique. L'analyse de ce corps a donné :

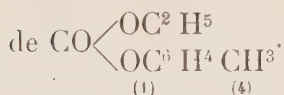
Matière	o ^{gr} 3305
Acide carbonique	o ^{gr} 8979
Eau	o ^{gr} 1687

Soit en centièmes :

Trouvé	{ C. 74,09
	{ H. 5,61

Calculé pour C ⁴⁵ H ¹⁴ O ³	{ C. 74,38
	{ H. 5,74

L'éther que j'ai obtenu ainsi, à partir de CO Cl² et du paracrésolate de Na, est absolument identique à celui décrit par Bender⁴ et obtenu dans la décomposition



Je me suis efforcé d'obtenir en cristaux mesurables les carbonates dérivés des trois crésols, ortho, méta et para, en laissant évaporer dans diverses conditions leurs solutions dans le chloroforme, l'éther et l'alcool, l'acide acétique, etc.

Je n'ai pu obtenir de cristaux propres aux mesures cristallographiques qu'avec le carbonate de paracrésol, les éthers d'ortho et de meta crésols ne se formant qu'en

⁴ Bender, *loc. cit.*

petites aiguilles très fines, enchevêtrées et non mesurables. Cette différence entre les formes extérieures de corps très voisins au point de vue de la constitution est remarquable.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES DU CARBONATE
DE PARACRÉSYLE

Le carbonate de paracrésol cristallise dans le chloroforme en prismes très allongés de 2^{cm} de long environ et de 2 à 3^{mm} de large. Ils sont parfaitement transparents et incolores, très nets et conformes au dessin ci-joint.

Système cristallin : monoclinique.

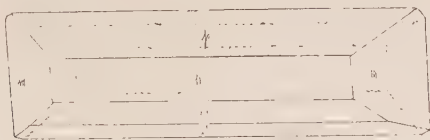
Angles des axes : $\alpha = 110^{\circ} 7'$.

Paramètres des axes : $a = 2,717$. $b = 1$. $c = 2,134$.

Allongement : suivant l'axe du prisme.

Aplatissement : faible suivant h^1 .

Clivage : néant.



Faces constatées : $p \quad h^1 \quad a^1 \quad a^{1/2} \quad m$
(001) (100) ($10\bar{1}$) ($20\bar{1}$) (110)

Angles des normales aux faces.

				Observé	Calculé
				—	—
Zones principales	$\left\{ \begin{array}{l} p \\ (001) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} h^1 \\ (100) \end{array} \right.$	$p \ h^1$ (001) (100)	68°53'	F
			$a^1 \ h^1$ ($10\bar{1}$) (100)	65°30'	65°17'
			$a_{\frac{1}{2}} \ h^1$ ($20\bar{1}$) (100)	37°15'	37°41'

		Observé	Calculé
Zones secondaires. . . .	$\left\{ \begin{array}{l} m\ p \quad (110) \ (001) \\ m\ h^1 \quad (110) \ (100) \\ m\ m \quad (110) \ (110) \end{array} \right.$	82° 18'	82° 5'
		68° 28'	F
		43° 6'	33° 4'

Signe optique : positif (+).

Orientation de l'ellipsoïde des indices. — Le plan des axes optiques est parallèle à g^1 . — n_p bissectrice de l'angle obtus des axes rencontre, du côté de la face $a^{\frac{1}{2}}$, la face h^1 .

Détermination du système par les propriétés optiques. — On pourrait éprouver quelques doutes sur la nature monoclinique de ce corps, si l'on s'en tenait uniquement aux caractères cristallographiques.

Dans la zone d'allongement du cristal, les angles que j'ai appelé $ph^1(001)(100)$ et $ah^1(10\bar{1})(100)$ ne diffèrent que de 3° environ; leur égalité parfaite conduirait à admettre le système orthorhombique.

Malgré la netteté des images et l'exactitude des pointés, je crois bon de donner néanmoins une preuve supplémentaire de la nature monoclinique du cristal.

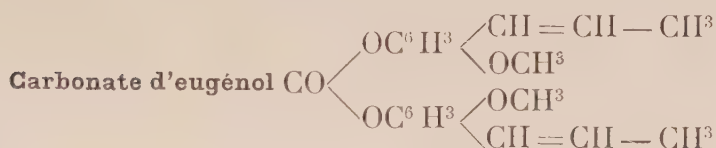
Cette preuve résulte de l'examen en lumière convergente de cristaux reposant sur $h^1(100)$. Cette face se révèle comme n'étant pas normale à l'un des axes de l'ellipsoïde, mais elle montre le point de percement d'un seul axe optique situé du côté de la face p ; l'examen du phénomène indique seulement que la bissectrice de l'angle des axes rencontre du côté de la face $a^{\frac{1}{2}}$ la face h^1 .

Détermination du plan des axes. — L'examen de cristaux reposant suivant a^1 montre le point de percement du deuxième axe optique; de la considération de

la position de ces deux axes par rapport aux faces h^1 et a^1 , je conclus que c'est la bissectrice de l'angle obtus des axes qui perce la face h^1 .

Détermination du signe. — J'ai pu me procurer des lamelles minces h^1 donnant des couleurs et montrant l'orientation de leur ellipse de section.

De ces considérations, je peux conclure que n_g est bissectrice de l'angle aigu des axes.



Ce corps n'a pas encore été décrit. Il se présente ordinairement en fines aiguilles incolores ayant les mêmes caractères de solubilité que les autres carbonates phénoliques. J'ai pu l'obtenir très bien cristallisé, par évaporation lente de sa solution dans le chloroforme, en beaux prismes *monocliniques* bien limpides dont j'ai fait l'étude cristallographique et optique. Ce corps fond à 90^0 - 91^0 . L'analyse a donné :

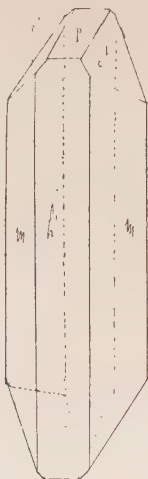
Matière	0 ^{gr} 2552
Acide carbonique.	0 ^{gr} .6644
Eau	0 ^{gr} .1551

Soit en centièmes :

Trouvé	{ C 71,00
	{ H 6,75
Calculé pour $\text{C}^{21} \text{H}^{22} \text{O}^5$	{ C 71,18
	{ H 6,21

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

Les prismes obtenus peuvent atteindre 3^{cm} de long sur 6 à 8^{mm} de large, ils ne présentent pas d'aplatissement appréciable. J'ai rencontré aussi des cristaux beaucoup plus petits, qui étaient très aplatis suivant les faces h^1 , enfin quelques-uns avaient des sommets où la face p prédominait par ses dimensions. L'étude de ces échantillons n'y a révélé aucune différence essentielle ; ils peuvent tous se ramener au type indiqué par la figure ci-jointe.



Système cristallin : monoclinique.

Angle des axes : $\alpha = 123^\circ 38'$.

Paramètres des axes : $a = 2,100$, $b = 1$, $c = 1,079$.

Allongement : suivant l'arête du prisme.

Aplatissement : quelques cristaux sont aplatis suivant h^1 .

Clivage : néant.

Faces constatées : $p \quad h^1 \quad e^1 \quad m$
 $(001) \quad (100) \quad (011) \quad (110)$

Angles des normales aux faces.

				Observé	Calculé
				—	—
Zone	$\left\{ \begin{array}{l} h^1 \quad g^1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} h^1 \quad m \end{array} \right.$	$(100) \quad (\bar{1}10)$	$60^\circ 14'$	F
principale	$\left\{ \begin{array}{l} 100) \quad (010) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} m \quad m \end{array} \right.$	$(110) \quad (\bar{1}10)$	$59^\circ 30'$	$59^\circ 32'$
Zone secondaire.	. . .	$h^1 \quad p$	$(100) \quad (001)$	$56^\circ 22'$	F
		$h^1 \quad e^1$	$(100) \quad (011)$	$70^\circ 6'$	$70^\circ 27'$
		$m \quad p$	$(\bar{1}10) \quad (001)$	$74^\circ 25'$	$74^\circ 2'$
Zones secondaires		$m \quad e^1$	$(110) \quad (011)$	$31^\circ 12'$	F
		$p \quad e^1$	$(001) \quad (011)$	$52^\circ 20'$	$52^\circ 33'$

Signe optique : positif (+).

Orientation de l'ellipsoïde des indices : Plan des axes presque parallèle à h^1 ; n_g bissectrice de l'angle aigu des axes dirigée suivant $ph^1 (001) (100)$.

Indices principaux à $+ 25^\circ 4$: $n_g = 1,5691$,
 $n_m = 1,5610$, $np = 1,5567$.

Détermination de l'orientation des axes de l'ellipsoïde. — L'examen des lames h^1 , suivant lesquelles certains cristaux sont très aplatis, montre les phénomènes très nets suivants :

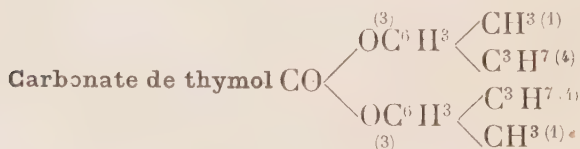
Ces lames présentent une extinction en lumière parallèle dirigée suivant la trace du plan de symétrie.

En lumière convergente monochromatique, elles donnent, par le procédé von Lasaulx, des hyperboles caractéristiques des lames parallèles au plan des axes, mais légèrement excentrées. Je remarque de plus que les asymptotes aux hyperboles forment des angles aigus et obtus qui indiquent que la bissectrice de l'angle aigu des axes est dirigée suivant l'arête $ph^1 (001) (100)$.

Détermination du signe. — Cette détermination a pu se faire à l'aide du procédé du mica $\frac{1}{4}$ d'onde au moyen d'une lame parallèle à h^1 (obtenue par rupture) suffisamment mince pour donner des couleurs en lumière parallèle. La direction d'allongement ph^1 que l'observation précédente a montrée être la bissectrice de l'angle aigu des axes est positive.

Mesure des indices de réfraction. — J'ai mesuré les indices principaux du carbonate d'eugénol par le procédé de la réflexion totale à l'aide du « réfractomètre à cristaux d'Abbe et Czapski » (nouveau modèle). Cet appareil m'a permis de déterminer avec précision les limites de réflexion totale sur des faces cristallines de dimensions inférieures à 5^{mm} environ, dont la surface n'était pas absolument parfaite. La netteté des pointés des limites est en effet notablement augmentée par l'adjonction, que le constructeur a faite au réfractomètre, d'une lunette diminuant de moitié, dont l'oculaire est muni de diaphragmes qui arrêtent en grande partie les rayons qui troublent la netteté des images.

La valeur des trois indices principaux a été fixée par l'application de la méthode de Soret.



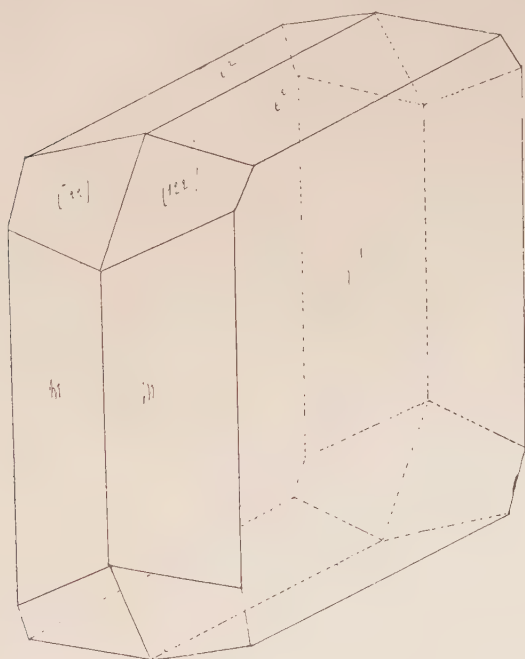
Cet éther ayant été bien décrit par Richter¹, je ne citerai que l'étude cristallographique que j'en ai faite.

¹ Richter, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1883, 2^e série, t. XXVII, p. 505

L'évaporation très lente des dissolutions de ce carbonate dans divers dissolvants et principalement dans le chloroforme et l'éther de pétrole (ébullition 80°-100°) donne naissance à de très beaux prismes volumineux.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

Les cristaux de carbonate de thymol sont presque aussi larges que longs : ceux obtenus dans le chloroforme atteignent des dimensions de 2^{cm}, ceux obtenus dans l'éther de pétrole peuvent dépasser 3^{cm}. Ils sont tous très transparents et se prêtent bien aux études.



Quel que soit le dissolvant employé, ils se présentent en général sous deux formes ; les uns sont aplatis sui-

vant les faces g^1 , les autres suivant la position qu'aurait la face p , si elle existait.

Dans tous les cas cet aplatissement est peu considérable et toutes les faces sont à peu près également développées.

Système cristallin : orthorhombique.

Paramètres des axes : $a = 2,107$, $b = 1$, $c = 1,055$

Clivage. Il existe un clivage suivant g^1 . Je n'ai pu réussir à le produire qu'en essayant d'user les lames suivant p contre du verre dépoli.

Faces constatées :

g^1	m	e^2	(122)
(100)	(110)	(102)	(122)

Angles des normales aux faces.

				Observé	Calculé
Zones principales	h^1	g^1	$m g^1$	(110) (100)	64°37' F
	(010)	(100)	$m m$	(110) (110)	50°46' F
	p	g^1	$e^2 g^1$	(102) (100)	75°57' F
	(001)	(100)	$e^2 e^2$	(102) ($\bar{1}02$)	28°6' »
Zones secondaires . . .			(122) g^1	(122) (100)	80°12' 80°40'
			(122) e^2	(122) (102)	46°42' 46°21'
			(122) m	(122) (110)	43°58' 43°41'
			(122) (122)	(122) (122)	19°36' 18°40'

PROPRIÉTÉS OPTIQUES.

Système cristallin : orthorhombique.

Signe optique : négatif (-).

Orientation de l'ellipsoïde des indices : le plan des axes est parallèle à g^1 .

n_g bissectrice de l'angle obtus des axes est dirigée suivant l'arête pg^1 (001) (100).

Indices principaux à $+ 26^{\circ}1$. $n_g = 1,5613$,
 $n_m = 1,5535$, $n_p = 1,5484$.

Contrôle de la détermination du système cristallin.

— La direction d'extinction rigoureusement longitudinale des cristaux reposant sur la face g^1 (100) et le parallélisme de cette même face au plan des axes optiques sont les preuves indéniables de la nature orthorhombique du système cristallin.

Orientation du plan des axes. — L'examen des cristaux reposant sur g^1 (100), en lumière convergente monochromatique, donne par le procédé Bertrand une série d'hyperboles assez grosses, caractéristiques du parallélisme au plan des axes, ce que confirme l'aspect flou des lignes d'extinction en lumière blanche.

En outre, les faces e^2 , grâce à l'ouverture considérable de l'angle e^2 e^2 sont presque parallèles à la face p qui n'existe pas ; elles peuvent donc servir à rechercher la position des axes de l'ellipsoïde, elles montrent ainsi que la bissectrice de l'angle aigu des axes, qui est assez ouvert, est dirigée suivant mm (110) (110).

Détermination du signe. — L'existence du clivage g^1 m'a permis d'isoler des lamelles g^1 assez minces pour présenter sur leurs bords des couleurs d'après lesquelles on peut déterminer l'orientation de l'ellipse de section.

Le petit axe de cette ellipse étant dirigé suivant l'arête mm , que nous avons vue être la direction de la bissectrice de l'angle aigu des axes, le cristal est donc négatif.

Mesures des indices principaux. — J'ai mesuré les indices du carbonate de thymol, comme ceux du carbonate d'eugénol, à l'aide du réfractomètre à cristaux.



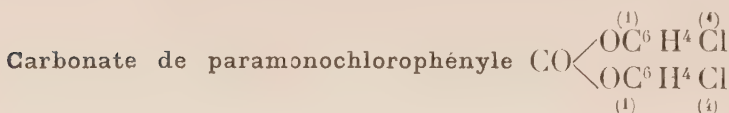
Ce corps, non encore décrit, cristallise en fines aiguilles fusibles à 121°-122°.

L'analyse a donné :

Matière	g ^r 2836
Chlorure d'argent.	o ^{gr} 2821

Soit en centièmes :

Trouvé	Cl. 24,61
Calculé pour C ¹³ H ⁸ O ³ Cl ² . . .	Cl. 25,08



Obtenu à partir du paramonochlorophénate et de CO Cl².

L'analyse a donné :

Matière	o ^{gr} 3016
Chlorure d'argent.	o ^{gr} 3025

Soit en centièmes :

Trouvé	Cl. 24,82
Calculé pour C ¹³ H ⁸ O ³ Cl ² . . .	Cl. 25,08

Cet éther est cristallisé en fines aiguilles soyeuses fusibles à 144°.

Il a été obtenu par M. Barral¹ dans les produits de chloruration du carbonate de phényle en solution dans

¹ Barral, *C. R.* 21 mars 1898, t. CXXVI, p. 908.

le tétrachlorure de carbone en présence d'iode. En même temps que le carbonate mixte de phényle et de paramonochlorophényle, M. Barral a également obtenu les carbonates de di, tri, tétra et pentachlorophénol, dans la chloruration du carbonate de phényle en présence de chlorurants énergiques.

Carbonates des naphtols.

Les carbonates d'un certain nombre de phénols ont été décrits par Bender¹, non parce que cet auteur les a préparés directement, mais parce qu'ils proviennent de la décomposition par la chaleur des carbonates mixtes de phénol et d'alcool éthylique obtenus par

Bender à partir de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl.} \\ \text{OC}^2 \text{ H}^{\pm} \end{smallmatrix}$. Les carbonates neutres

de naphtol α ou β ne peuvent pas être obtenus par ce procédé, car sous l'action de la chaleur à 300° sur les carbonates de naphtol et d'éthyle, il ne se fait que *les oxy-*

des de α ou β dinaphtylène cétone $\text{C}^{10} \text{H}^{16} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}^{10} \text{H}^{16}$, comme l'a signalé Bender. Les carbonates de naphtol α ou β n'étaient donc pas encore décrits.

L'action de CO Cl^2 sur les naphtolates de Na, dans les conditions où elle donne naissance aux chlorocarbonates, ne donne pas de chlorocarbonate de naphtol. L'obtention des carbonates symétriques, quoique encore difficile, donne des résultats meilleurs. Ces éthers sont assez peu stables, ils ne distillent pas sans décomposi-

¹ Bender, *Deutch. chem. Ges.*, 1886, t. XIX, p. 2265.

tion, même dans le vide, ce qui fait qu'on ne peut les purifier que par cristallisation.



Cet éther est cristallisé en très petits cristaux, légèrement colorés en jaune ou en rose, fusibles à 131°.

L'analyse a donné :

Matière	0 ^{gr} 2847
Acide carbonique	0 ^{gr} 8354
Eau	0 ^{gr} 1163

Soit en centièmes :

Trouvé	{ C. 80,02
	{ H. 4,54
Calculé pour C ²¹ H ¹⁴ O ⁵	{ C. 80,25
	{ H. 4,46



Cet éther est aussi cristallisé en petits cristaux, toujours faiblement colorés et fusibles à 169°-170°.

L'analyse a donné :

1° Matière	0 ^{gr} 2029
Acide carbonique	0 ^{gr} 5944
Eau	0 ^{gr} 0836
2° Matière	0 ^{gr} 3543
Acide carbonique	1 ^{gr} 0415
Eau	0 ^{gr} 1508

Soit en centièmes :

	I	II
Trouvé	C. 79,89	80,18
	H. 4,57	4,72
Calculé pour $C^{21} H^{14} O^3$	C. 80,25	
	H. 4,46	

L'éther obtenu est donc bien, d'après ces analyses, un métacarbonate de formule $CO \begin{smallmatrix} \diagup OC^{10} H^7 \\ \diagdown OC^{10} H^7 \end{smallmatrix}$ et non un orthocarbonate $\begin{smallmatrix} C^{10} H^7 O \\ C^{10} H^7 O \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown OC^{10} H^7 \\ \diagup OC^{10} H^7 \end{smallmatrix} C$; ce qui était intéressant à connaître. En effet, Bender¹ en faisant réagir $CO \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown OC^2 H^5 \end{smallmatrix}$ sur le naphtolate β de sodium, n'a pas pu obtenir le carbonate mixte $CO \begin{smallmatrix} \diagup OC^{10} H^7 \\ \diagdown OC^2 H^5 \end{smallmatrix}$, mais seulement un orthocarbonate répondant à la formule $\begin{smallmatrix} C^{10} H^7 O \\ C^2 H^5 O \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown OC^{10} H^7 \\ \diagup OC^2 H^5 \end{smallmatrix} C$. Je montrerai du reste plus loin que le carbonate neutre de naphtol β se transforme, sous l'action de l'éthylate de Na, en orthocarbonate mixte de naphtol et d'éthyle identique à celui qu'a obtenu Bender, et non en carbonate mixte, comme font les carbonates des autres phénols.

¹ Bender, *Deutsch. chem. Ges.*, 1880, t. XII, p. 696.

CHAPITRE II

RÉACTIONS DES CHLOROCARBONATES PHÉNOLIQUES

Les réactions des chlorocarbonates phénoliques étaient à peu près inconnues jusqu'ici, exception faite pour l'action de l' AzH^3 sur quelques-uns d'entre eux¹. Ces réactions permettent de se rendre compte des propriétés toutes spéciales de la fonction chlorure contenue dans ces éthers. J'en ai étudié quelques-unes dans le but de voir quelle influence avait eue le remplacement dans le $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ de l'une des fonctions chlorures par une fonction éther phénolique, sur les propriétés de l'autre fonction chlorure. J'ai recherché surtout les faits qui peuvent rapprocher ces chlorocarbonates, soit des chlorures d'acide, soit des chlorures d'alcool.

1° Action de l'eau sur les chlorocarbonates phénoliques. — Une propriété caractéristique des chlorures d'acide est de donner quand on les traite par l'eau, naissance à de l' HCl et à l'acide correspondant,

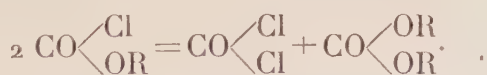
¹ Kempf, Hentschel, Richter, *loc. cit.*

tandis que les chlorures alcooliques ne sont pas saponifiés par l'eau, à moins que la réaction ne s'effectue à haute température et sous pression. L'eau réagit-elle sur le chlorocarbonate de phényle pour donner naissance à HCl et à l'acide $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OC}^6 \text{H}_5 \end{smallmatrix}$, acide encore inconnu à l'état libre ?

J'ai constaté que l'eau à froid ne transforme pas en acides les chlorocarbonates phénoliques qui sont complètement insolubles dans ce liquide. Si on laisse plusieurs jours un chlorocarbonate phénolique en contact avec de l'eau à la température du laboratoire, on n'observe pas la saponification du chlorocarbonate suivant

l'équation $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OR} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OR} \end{smallmatrix} + \text{HCl}$, mais une autre réaction analogue à celle qui se produit plus rapidement sous l'action de l'eau chaude.

L'action de l'eau, lente à froid, de plus en plus rapide à mesure que la température s'élève, a toujours pour premier effet de dédoubler la molécule suivant la réaction :



L'eau réagit alors sur CO Cl^2 d'une façon normale en donnant HCl et $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

Ainsi, j'ai chauffé 15^{gr} de chlorocarbonate de phényle avec 10^{gr} d'eau pendant une demi-heure à 80°, en agitant continuellement : j'ai recueilli un précipité d'une dizaine de grammes d'un produit cristallisé, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants orga-

niques. Ce produit recristallisé dans l'éther, puis dans le chloroforme fond à 78° ; l'analyse et toutes les propriétés le caractérisent comme étant le carbonate de phényle



Matière	0 ^{gr} 3452
Acide carbonique.	0 ^{gr} 9210
Eau	0 ^{gr} 1410

Soit en centièmes :

Trouvé.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C } 72,7 \\ \text{H } 4,53 \end{array} \right.$
Calculé.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C } 72,8 \\ \text{H } 4,67 \end{array} \right.$

L'eau ayant servi à la réaction, évaporée à siccité dans une cloche au-dessus de SO^4H^2 et de chaux sodée, ne laisse aucun résidu ; elle ne contient pas d'éther phénolique, et aucun acide différent de ceux qui résultent de la décomposition de COCl^2 par l'eau ne peut en être retiré.

Tous les essais analogues que j'ai entrepris pour étudier l'action de l'eau sur les autres chlorocarbonates que j'ai décrits m'ont également conduit à observer une décomposition en COCl^2 et carbonate neutre.

En résumé, il m'a été impossible par ce moyen d'obtenir les acides $\text{CO} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OR} \end{cases}$.

2° Action des solutions alcalines sur les chlorocarbonates phénoliques. — Le chlorocarbonate de benzénol se comporte au sein d'une solution de

soude faible comme dans l'eau. Au contact des lessives alcalines, à la température du laboratoire, il se produit une réaction très violente avec un fort dégagement de chaleur, et le chlorocarbonate est décomposé en oxychlorure de carbone qui réagit sur la soude et en carbonate diphénolique qui se forme en quantité théorique.

3° Action des solutions salines. — Une décomposition analogue se produit avec les solutions de sous-acétate de plomb, de nitrate d'argent, de chlorure mercurique, etc., moyennement concentrées. Dans toutes ces réactions, le chlorure n'est attaqué qu'à l'état de COCl^2 après rupture de la molécule.

4° Action des alcools à froid. — En général les chlorures d'acide réagissent à la température ordinaire sur les alcools, en donnant HCl et un éther.

L'oxychlorure de carbone $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ donne dans ces conditions le carbonate neutre $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OA} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OA} \end{smallmatrix}$ dialcoolique, et si l'on opère d'une façon ménagée, on obtient le chlorocarbonate $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OA} \end{smallmatrix}$ alcoolique.

Les chlorocarbonates alcooliques, comme l'a montré Røese¹, ne réagissent pas à froid sur les alcools pour donner des carbonates dialcooliques, mais seulement à la température d'ébullition. (Røese n'a opéré que sur

¹ Røese, *Liebigs Annalen*, 1880, t. CCV, p. 227 et suiv.

les quatre premiers termes de la série des alcools gras.)

La réaction a cependant lieu sans le concours de la chaleur, en présence de chlorure d'aluminium, d'après Pawlewski¹.

Les chlorocarbonates phénoliques ne sont pas éthérifiés par les alcools à froid, même en présence de chlorure d'aluminium; il se dissolvent dans les alcools sans élévation de température, après plusieurs heures, il ne se produit aucun dégagement d'HCl et il ne se fait pas de carbonate mixte. Les chlorocarbonates phénoliques, après plusieurs jours de contact avec les alcools méthylique ou éthylique absolus, à la température du laboratoire, se décomposent partiellement en donnant un peu de carbonate double dialcoolique et un peu de carbonate double diphenolique.

L'adjonction de chlorure d'aluminium ne fait qu'activer la décomposition du chlorocarbonate et la formation des deux carbonates doubles.

Du fait que les chlorocarbonates phénoliques n'éthérifient pas les alcools à froid, on pourrait conclure qu'ils ne se comportent pas comme des chlorures d'acide; mais l'action des alcools à chaud montre qu'ils ne se comportent pas du tout comme des chlorures alcooliques, mais bien comme des chlorures d'acide à propriétés atténuées.

5° Action des alcools à chaud. Préparation des carbonates mixtes phénoliques alcooliques.

¹ Pawlewski, *Deutsch. chem. Ges.*, 1884, t. XVII, p. 1205.

— Les alcools réagissent avec le concours de la chaleur sur les chlorocarbonates phénoliques, à une température variant avec l'alcool employé.

J'ai chauffé au réfrigérant ascendant une molécule d'alcool éthylique absolu avec une molécule de chlorocarbonate de phényle à la température d'ébullition de l'alcool pendant vingt minutes. Il s'est produit un dégagement gazeux que j'ai reconnu être de l'HCl pur, produit en quantité théorique d'après l'équation



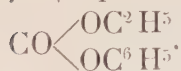
J'ai alors traité le produit réactionnel par l'eau, j'ai obtenu la formation d'un précipité liquide incolore, que j'ai séché sur du chlorure de calcium, puis rectifié. J'ai obtenu à la distillation un liquide passant à 118°-120° sous 20^{mm} et donnant à l'analyse les résultats suivants :

Matière	0 ^{gr} 2749
Acide carbonique	0 ^{gr} 6597
Eau	0 ^{gr} 1501

Soit en centièmes :

Trouvé	} C. 65,44 H. 6,01
Calculé pour $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$. . .	
	} C. 65,05 H. 6,02

Le corps ainsi préparé avec des rendements de 75 % présente tous les caractères du carbonate mixte



J'ai dès lors essayé de généraliser ce procédé en l'appliquant à la réaction d'un certain nombre d'alcools

sur les différents chlorocarbonates phénoliques et j'ai pu faire les remarques suivantes :

1° Sur un même alcool les divers chlorocarbonates essayés réagissent à la même température et dans les mêmes conditions.

2° La température à laquelle se produit la réaction varie suivant l'alcool employé, elle dépend du poids moléculaire et de la constitution de l'alcool. Cette température, à laquelle commence le dégagement d'HCl est d'autant plus basse que l'alcool a un poids moléculaire moins élevé, elle est un peu plus haute pour la série normale que pour les séries isomères ; au moins pour les premiers termes de la série saturée normale, elle est assez voisine du point d'ébullition. Cette attaque des chlorocarbonates phénoliques par les alcools que je vais citer commence à peu près aux températures suivantes :

Série normale.	Températ.	Série isomère.	Températ.
Méthanol	66°	Propanol 2	86°
Éthanol	78°	Méthyl 2 Propanol 1.	99°
Propanol 1. . . .	90°	Alcool amylique ordi-	
Butanol 1	103°	naire	111°-113°
Heptanol 1. . . .	142°	Série non saturée. .	»
Octanol 1	155°	Propénol	92°
		Phényl méthanol. .	161°

Dans toutes ces réactions, j'ai obtenu avec des rendements compris entre 65 et 80 % des éthers carboniques mixtes alcooliques phénoliques.

Pour éviter des redites, j'en donnerai la description au chapitre suivant, en même temps que celle des

mêmes éthers obtenus à partir des carbonates neutres diphénoliques.

6° Action des alcoolates alcalins sur les chlorocarbonates phénoliques. — Cette action, même si l'on emploie un alcoolate en solution dans un excès d'alcool, est violente et elle dégage beaucoup de chaleur. Le chlorocarbonate se décompose en carbonate neutre diphénolique et en CO Cl^2 ; l'oxychlorure réagit sur l'alcool et sur l'alcoolate pour donner un carbonate dialcoolique symétrique.

J'ai versé par petites portions dans 30^{gr} de chlorocarbonate de phényle, soit deux molécules, dissous dans 50^{cmc} d'alcool éthylique absolu, une solution froide de 4^{gr} de Na dans 50^{cmc} d'alcool absolu; j'ai obtenu un dégagement de chaleur assez considérable bien que j'aie refroidi le mélange.

J'ai traité la masse réactionnelle par l'eau qui a dissous NaCl, et j'ai obtenu la précipitation d'un produit pâteux qui a laissé déposer $10^{\text{gr}} 4$ de cristaux fondant après purification à 78° , et caractérisés comme étant du carbonate de phényle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$. Le reste du précipité liquide, bien séché, a été distillé dans le vide: j'ai obtenu $5^{\text{gr}} 1$ d'un produit liquide passant à 32° - 34° sous 30^{mm} , et caractérisé comme étant du carbonate diéthylique symétrique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$.

Analyse :

Matière	$0^{\text{gr}} 3188$
Acide carbonique	$0^{\text{gr}} 5962$

Eau 0^{gr} 2289
Soit en centièmes :

Trouvé	{ C. 51,00
	{ H. 7,97
Calculé pour C ⁵ H ¹⁰ O	{ C. 50,84
	{ H. 8,47

Cette action d'un alcoolate sur un chlorocarbonate phénolique donne donc naissance au mélange des deux carbonates doubles et non à un carbonate mixte, car elle est trop violente. Quant à l'action des alcoolates dérivés des autres alcools, elle est absolument la même que celle de l'éthylate et ne donne que des carbonates symétriques.

7^e Action des phénols sur les chlorocarbonates phénoliques. — Nous savons d'après les travaux de Fatianow¹ et de Pawlewski² que le chlorocarbonate

d'éthyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$ soit seul, soit en présence de chlorure d'aluminium, réagit sur le phénol pour donner un carbonate mixte $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \diagdown \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$. J'ai essayé de faire réagir quelques phénols sur les chlorocarbonates de benzénol, de crésol, de thymol, de gaïacol, de monochlorophénol, etc., j'ai constaté que les phénols n'étaient nullement éthérifiés. En chauffant une molécule de benzénol, de gaïacol, de thymol, de naphтол, de monochloro et de mononitrobenzénol

¹ Fatianow, *Jahresbericht*, 1864, p. 477.

² Pawlewski, *Deutsch. chem. Ges.*, 1884, t. XVII, p. 1205.

avec une molécule de l'un des chlorocarbonates que je viens de citer, jusqu'à une température de 170°, je n'ai observé aucune réaction. Au-dessus de cette température le chlorocarbonate se décompose, il se fait un abondant dégagement de COCl^2 , et finalement j'ai obtenu le phénol inattaqué et le carbonate double diphénolique résultant de la décomposition du chlorocarbonate : $2\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OR} \end{smallmatrix} = \text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{smallmatrix} + \text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{OR} \end{smallmatrix}$. L'éthérification ne s'effectue pas mieux en présence de chlorure d'aluminium.

8° Action des chlorocarbonates phénoliques sur les phénates alcalins. — Cette action, même à basse température, sur les phénates alcalins purs et secs est tellement vive et elle s'accompagne d'un tel dégagement de chaleur que l'éther se décompose. Il se fait du carbonate diphénolique symétrique provenant du dédoublement du chlorocarbonate et COCl^2 qui réagit très violemment sur le phénate alcalin ; finalement on obtient des goudrons et pas de carbonate mixte de deux phénols.

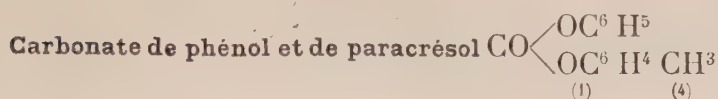
J'ai alors fait réagir les chlorocarbonates sur les phénates alcalins en solution aqueuse concentrée. D'après ce que j'ai montré, on sait que COCl^2 réagit sur les solutions aqueuses étendues à 5 ou 10 % de phénate alcalin, pour donner du chlorocarbonate ou même du carbonate dans certaines conditions. Le chlorocarbonate une fois formé ne réagit plus sur ces solutions aqueuses des phénates alcalins, quand elles sont concentrées, pour donner un carbonate diphéno-

lique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$. Ce fait semble avoir une certaine importance, car il montre que, si les propriétés de la fonction chlorure dans le chlorocarbonate diffèrent de celles des chlorures dans COCl_2 , il n'y pas là de changement de la nature de la fonction, mais seulement une atténuation de l'énergie réactionnelle.

Préparation des carbonates mixtes de deux phénols. — Je dissous le chlorocarbonate d'un des phénols dans le benzène ou dans l'éther, puis j'y verse par petites portions une solution aqueuse à 80 ou à 90 % du phénate dérivé du deuxième phénol. Après agitation, un dégagement de chaleur se produit, qu'il est alors bon de refroidir sous un courant d'eau. Finalement, j'obtiens une solution benzénique ou éthérée renfermant un carbonate diphénoïque en quantité presque théorique, et une solution aqueuse de NaCl , sans formation de goudrons. De la solution benzénique incolore il est facile d'extraire le carbonate neutre, soit par distillation, soit par cristallisation. Les éthers ainsi obtenus sont caractérisés par l'analyse comme étant les carbonates mixtes de deux phénols.

J'ai essayé, sans y réussir, de préparer ces éthers mixtes directement par action de COCl_2 , soit sur un mélange de deux phénols (1 mol. de chaque en tube scellé), soit sur une solution alcaline de ces phénols ; j'ai toujours obtenu un mélange d'une petite quantité des chlorocarbonates de chacun des deux phénols et des carbonates neutres symétriques de chaque phénol, séparables par la distillation, sans formation

d'éther mixte. Par réaction des chlorocarbonates phénoliques sur les solutions aqueuses des phénates alcalins, j'ai obtenu les éthers suivants :



Cet éther a été obtenu à partir du chlorocarbonate de phényle. Il cristallise en fines aiguilles incolores ayant les mêmes caractères de solubilité que les carbonates phénoliques symétriques ; il fond à 94°.

Analyse :

Matière.	o ^{gr} 2602
Acide carbonique.	o ^{gr} 7083
Eau	o ^{gr} 1375

Soit en centièmes :

Trouvé	{ C 73,5
	{ H 5,8
Calculé pour C ¹⁴ H ¹² O ³	{ C 73,6
	{ H 5,2



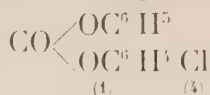
J'ai préparé cet éther à partir du chlorocarbonate de gaïacol. Il fond à 82° et donne à l'analyse :

Matière	o ^{gr} 3025
Acide carbonique	o ^{gr} 7659
Eau	o ^{gr} 1444

Soit en centièmes :

Trouvé	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C. } 69,0 \\ \text{H. } 5,3 \end{array} \right.$
Calculé pour $\text{C}^{14} \text{H}^{12} \text{O}^4$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C. } 69,4 \\ \text{H. } 4,9 \end{array} \right.$

Carbonate de phénol et de paramonochlorophénol



Cet éther a été préparé à partir du chlorocarbonate de phénol. Il fond à 94°-95°.

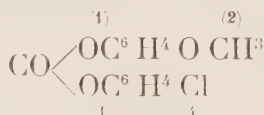
Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2774
Chlorure d'argent	0 ^{gr} 1553

Soit en centièmes :

Trouvé	Cl 13,84
Calculé pour $\text{C}^{13} \text{H}^9 \text{O}^3 \text{Cl}$	Cl 14,3

Carbonaté de gaïacol et de paramonochlorophénol



Cet éther a été obtenu à partir du chlorocarbonate de gaïacol. Il fond à 98°-99°.

Analyse :

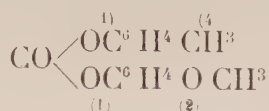
Matière	0 ^{gr} 3004
Chlorure d'argent	0 ^{gr} 1592

Soit en centièmes :

Trouvé	Cl 13,11
------------------	----------

Calculé pour $C^{14} H^{11} O^4 Cl$. . . Cl 12,8

Carbonate de paracrésol et de gaïacol



Préparé à partir du chlorocarbonate de paracrésol.
Il fond à 99°.

Analyse :

Matière	0 ^{gr} 1791
Acide carbonique	0 ^{gr} 4721
Eau	0 ^{gr} 0749

Soit en centièmes :

Trouvé.	{ C. 71,8
	{ H. 4,2
Calculé pour $C^{15} H^{14} O^4$. . .	{ C. 71,14
	{ H. 4,35

9° **Action des bases azotées sur les chloro-carbonates phénoliques.** — En étudiant cette action, j'ai eu pour but la préparation des *carbammates phénoliques*, c'est-à-dire que je me suis uniquement placé dans des conditions ménagées pour obtenir des éthers à fonction complexe (uréthanes), sans m'occuper de la préparation des urées, ces derniers corps étant préparés plus économiquement à partir de $CO \begin{smallmatrix} Cl \\ < \\ Cl \end{smallmatrix}$. Peu de carbammates phénoliques étaient connus, sauf quelques éthers-amides non substitués dans le groupement

AZH², par exemple $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Az H}^2 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$,

$\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Az H}^2 \\ \text{OC}^6 \text{H}^4 \text{OCH}^3 \end{smallmatrix}$ et $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Az H}^2 \\ \text{OC}^6 \text{H}^3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^3 \text{H}^7 \end{smallmatrix}$ qui ont déjà

été obtenus à partir des chlorocarbonates impurs préparés par Kempf, Hentschel et Richter, ou bien à partir

du chlorure d'amidocarbonyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Az H}^2 \end{smallmatrix}$.

Enfin, le phénylcarbamate de phényle

$\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{AzH C}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$ a été obtenu par Hofmann¹, en chauffant la phénylcarbimide et le phénol.

L'ammoniaque et les bases organiques ne réagissent pas à froid sur les chlorures organiques ; elles réagissent au contraire très bien sur la fonction chlorure des chlorocarbonates qui se caractérisent nettement ici comme des chlorures d'acide. Cette réaction est même assez violente pour dégager une quantité de chaleur considérable, et si l'on ne prend pas quelques précautions, pour faire réagir l'excès de base sur la fonction éther phénolique, de manière à la remplacer par une fonction amide, on obtient alors une urée.

Ainsi, quand on fait passer un courant d'Azh³ sec dans du chlorocarbonate de phényle, il se produit une forte élévation de température, le liquide noircit, et finalement on obtient un peu de carbamate $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$ de l'urée, du phénate d'ammoniaque avec des goudrons.

¹ Hofmann, *Deutsch. chem. Ges.*, 1871, t. IV, p. 249.

Il en est de même pour l'action des bases mono et disubstituées.

La préparation des carbamates phénoliques doit donc être effectuée au sein d'un dissolvant ; l'emploi de l'alcool comme dissolvant m'a donné de bons résultats. On pouvait craindre, tout d'abord, en employant les alcoates des bases, d'obtenir par réaction de l'alcool sous l'influence du dégagement de chaleur de la réaction, soit un carbamate mixte, soit du carbamate alcoolique, mais de nombreux essais m'ont prouvé que l'alcool n'entre pas ici en réaction et joue uniquement le rôle de dissolvant.

PRÉPARATION DES CARBAMATES PHÉNOLIQUES. — On verse une solution à 20 % de deux molécules de la base dans l'alcool absolu, dans une solution également à 20 % d'une molécule de chlorocarbonate dans cet alcool, par petites portions, en agitant et en refroidissant. La réaction quoique vive ne dépasse pas la formation du carbamate, qu'on obtient ainsi très pur avec d'excellents rendements. Il suffit de filtrer pour séparer le chlorhydrate de la base, d'évaporer l'alcool sous pression réduite, et de faire cristalliser dans l'alcool, l'éther ou le chloroforme.

1° Carbamates non substitués. — J'ai fait réagir deux molécules d' AzH^3 dissous dans l'alcool absolu sur une molécule de chlorocarbonate de phényle, j'ai obtenu finalement du *carbamate de phényle*
 $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \diagup \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ fondant à 141°, avec des rendements de 84 o/o.

Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3372
Azote	30 ^{cmc} 8
Pression	750 ^{mm}
Température	18 ^o

Soit en centièmes :

Trouvé	Az. 10,56
Calculé pour C ⁷ H ⁷ O ² Az . .	Az. 10,21

Cet éther ainsi préparé est absolument identique à celui qui a été obtenu à partir de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$; il a les mêmes constantes physiques et les mêmes propriétés¹.

Cette identité tend à montrer que les deux fonctions chlorures de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ sont identiques entre elles, puisque si elles étaient différentes, l'une acide et l'autre alcoolique, les corps intermédiaires $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ et $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$ seraient formés par la substitution de la fonction acide, toujours plus énergique, par l'ammoniaque ou par le phénol, et il s'en suivrait que le carbamate de phényle préparé à partir du chlorure d'amido-carbonyle serait amide et éther oxyde, cependant que le carbamate préparé à partir du chlorocarbonate phénolique serait amine et éther sel : ces deux éthers ne devraient donc pas être identiques.

A moins d'invoquer une transposition moléculaire bien hypothétique, il est logique d'admettre que l'iden-

¹ Gatterman, *Liebigs Annalen.*, 1888, t. CCXLV, p. 43.

tité de ces carbamates de phényle entraîne celle des deux fonctions chlorures de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$

Ce n'est du reste pas là un fait isolé, et tous les carbamates¹ qui ont été préparés à partir de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ sont identiques à ceux que j'ai obtenus à partir des chloro-carbonates; carbamate de gaïacol fusible à 77°, de paracrésol fusible à 147°, de thymol fusible à 132°.

2° **Carbamates monosubstitués.** — L'action des amines monosubstituées est la même que celle de l'AzH³. C'est ainsi que j'ai préparé, avec des rendements de 86 0/0, le

Phénylcarbamate de phényle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$

Analyse :

Matière	0gr 2721
Azote	15 ^{enc} 0
Pression	748 ^{mm}
Température	19°

Soit en centièmes :

Trouvé	Az. 6,34
Calculé pour C ¹³ H ¹¹ O ² Az . . .	Az. 6,52

Cet éther cristallise en fines aiguilles fusibles à 125°, 5. Il est identique à celui qu'Hofmann² a obtenu

¹ Gatterman, *loc. cit.*

² Hofmann, *Deutsch. chem. Ges.*, 1871, t. IV, p. 249. et 1885 t. XVIII, p. 764,

en chauffant le phénylcyanate avec le phénol et à celui que nous avons obtenu, M. Cazenueve et moi, par action de l'aniline sur le carbonate neutre de phényle.



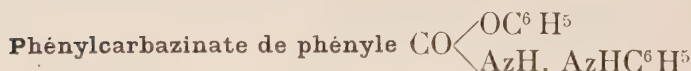
Cet éther cristallise en fines aiguilles incolores, fusibles à 136°.

Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3841
Azote	17 ^{cmc} 9
Pression.	756 ^{mm}
Température	20°

Soit en centièmes :

Trouvé	Az. 5,40
Calculé pour C ¹⁴ H ¹³ O ³ Az	Az. 5,76



J'ai obtenu cet uréthane à partir de la phénylhydrazine aussi facilement que les précédents. Il cristallise en petites aiguilles fondant à 122°-123°, et ne se décomposant qu'au-dessus de 200°. Il est doué de propriétés réductrices très énergiques.

Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2294
Azote	24 ^{cmc} 0
Pression.	751 ^{mm}
Température	19° 2

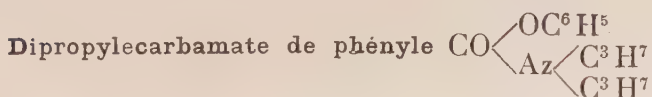
Soit en centièmes :

Trouvé Az. 12,55

Calculé pour $C^{13}H^{12}O^2Az^2$. Az. 12,28

Ce corps est, comme les uréthanes précédents, insoluble dans l'eau froide, presque insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans tous les dissolvants organiques ; il cristallise très bien dans le chloroforme et est insoluble dans les acides avec lesquels il ne se combine pas.

3° **Carbamates bisubstitués.** — Les bases bisubstituées réagissent tout comme les bases monosubstituées sur les chlorocarbonates phénoliques, en donnant naissance à un uréthane, ce qui permet de les différencier des bases trisubstituées.



Préparé à partir de la dipropylamine bouillant à $99^\circ 100^\circ$, cet uréthane liquide est purifié par distillation dans le vide. Il bout à 168° sous 30^{mm} .

Analyse :

Matière $0^{gr}2851$.

Azote $14^{cmc}8$.

Pression 751^{mm} .

Température 20°

Soit en centièmes :

Trouvé Az. 5.98

Calculé pour $C^{13}H^{19}O^2Az$. Az. 6,35

4° **Action des bases trisubstituées sur les chlorocarbonates phénoliques.** — J'ai surtout étudié l'action de la pyridine; la quinoléine et la diméthylaniline donnent les mêmes réactions qui sont toutes très difficiles à étudier, étant donné le peu de stabilité des produits obtenus. Théoriquement, les bases trisubstituées doivent être sans action sur les chlorocarbonates, puisqu'elles ne peuvent donner naissance à un uréthane. Or, j'ai remarqué, en versant une solution dans l'alcool rigoureusement absolu de pyridine pure et sèche, dans une solution alcoolique de chlorocarbonate de phényle (après m'être assuré minutieusement que ce mélange ne contenait pas trace d'eau), qu'il se faisait une élévation de température considérable, suffisant à faire bouillir l'alcool. Il se passait évidemment là une réaction dont la nature est difficile à déterminer. Le liquide coloré en jaune clair, provenant de la réaction, est divisé en deux parties : l'une est traitée par l'eau, il s'y fait immédiatement un précipité de carbonate de phényle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. La deuxième portion est mise à évaporer sous une cloche au-dessus de SO^4H^2 et de ponce potassique; au bout de quelques jours, il ne reste plus que des cristaux présentant tous les caractères du carbonate de phényle, tandis que la pyridine a été absorbée par l'acide et que la potasse a retenu CO^2 et HCl . Sous l'action de la pyridine, le chlorocarbonate subit la décomposition que j'ai déjà signalée : $2 \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OR} \end{smallmatrix} = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$. Le dégagement de chaleur produit par le mé-

lange de la pyridine et du chlorocarbonate indique certainement qu'il s'est fait une combinaison. Mais une question se pose : c'est celle de savoir si la pyridine s'unit au chlorocarbonate pour donner une combinaison qui se dissocie par la suite, ou bien si la pyridine commence par dédoubler le chlorocarbonate pour réagir uniquement sur COCl^2 . C'est à cette seconde hypothèse que j'ai conclu en faisant l'expérience suivante. J'ai dissous dans l'éther rigoureusement absolu et refroidi dans la glace, le chlorocarbonate de gaïacol (1 mol.), puis j'ai fait tomber goutte à goutte cette solution dans la pyridine dissoute également dans l'éther absolu refroidi ; j'ai obtenu formation instantanée d'un précipité blanc jaunâtre, qui traité par l'eau se décompose avec violence, en dégageant COCl^2 qui réagit sur l'eau et de la pyridine ; ce précipité ainsi traité ne donne que des sels de pyridine, et pas trace d'éther phénolique.

L'éther ayant servi de dissolvant dans cette réaction contient du reste en solution du carbonate diphénolique très pur, qui a été nettement caractérisé et dont le poids montre qu'il a été produit par le dédoublement intégral de tout le chlorocarbonate mis en réaction. Il est donc établi que la pyridine réagissant sur le chlorocarbonate commence par décomposer cet éther en carbonate neutre et COCl^2 avant de se combiner à cet oxychlorure.

J'ai pu reproduire cette combinaison de la pyridine et de COCl^2 , en faisant tomber lentement une solution d'oxychlorure de carbone à 10 % dans le toluène, dans une solution de pyridine à 10 % dans le toluène

refroidie dans la glace ; j'ai ainsi obtenu un précipité blanc jaunâtre qui est extrêmement difficile à purifier. Cette combinaison est en effet très peu stable : exposée à l'air, dans le laboratoire, elle absorbe de l'humidité et en moins d'un quart d'heure elle s'est complètement décomposée en pyridine et en COCl^2 .

Dans une cloche bien sèche, au bout d'une heure cette combinaison brunit, et au bout de quelques heures elle est décomposée ; dans le vide elle se dissocie presque instantanément. Ce corps ne se conserve quelque temps que sous une couche d'éther ou de toluène et s'altère même très vite dans un tube scellé.

J'ai dosé les éléments de ce composé dans des échantillons bien lavés à l'éther et rapidement séchés dans du papier privé de toute humidité.

J'ai obtenu les résultats suivants, qui permettent de considérer ce corps comme une combinaison moléculaire formée d'une molécule de COCl^2 et de deux molécules de pyridine : $\text{COCl}^2. (\text{C}^5\text{H}^5\text{Az})^2$.

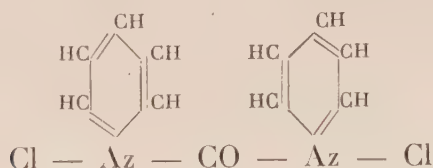
Dosages du Cl.	I.	Matière	$0^{\text{gr}}2073$
		AgCl.	$0^{\text{gr}}2433$
	II.	Matière	$0^{\text{gr}}2538$
		AgCl.	$0^{\text{gr}}2918$
Dosage d'Az.	III.	Matière	$0^{\text{gr}}2450$
		Azote	$24^{\text{cmc}}2$
		Pression	755^{mm}
		Température . .	19°
Dosage de C et H.	IV.	Matière.	$0^{\text{gr}}2396$
		Acide carbonique	$0^{\text{gr}}4437$
		Eau.	$0^{\text{gr}}0642$

Soit en centièmes :		I	II	III	IV
Trouvé	{	Cl.	29,04	28,45	»
		Az	»	»	11,43
		C.	»	»	50,5
		H.	»	»	2,9

Calculé pour $\text{COCl}^2(\text{C}^5\text{H}^5\text{Az})^2$ et pour $\text{COCl}^2(\text{C}^5\text{H}^5\text{Az})$

{	Cl.	27,62	{	Cl.	39,9
	Az	10,80		Az.	7,8
	C.	51,36		C.	40,45
	H.	3,8		H.	2,80

En outre, d'après ce que l'on sait sur les combinaisons de la pyridine et des chlorures organiques, je crois qu'on peut attribuer à ce corps la formule développée.



CHAPITRE III

RÉACTIONS DES CARBONATES PHÉNOLIQUES SYMÉTRIQUES

Transformation des carbonates phénoliques en carbonates mixtes alcooliques phénoliques. — Les auteurs qui ont étudié les réactions du carbonate de phényle ont tous signalé que les bases énergiques réagissent à chaud sur le carbonate en saponifiant cet éther et en donnant, suivant le cas, soit des sels de l'acide carbonique, soit des carbamides.

C'est ainsi que Hentschel¹ a signalé que le carbonate de phényle chauffé avec KOH alcoolique concentrée est décomposé en donnant du phénate et du carbonate de K. L'action de l' AzH^3 est plus complexe ; car elle donne naissance à de l'urée, qui se combine elle-même avec le phénol mis en liberté. « Si l'on fait digérer au bain-marie une solution alcoolique concentrée de carbonate de phényle additionnée d' AzH^3 , on voit se déposer par refroidissement un corps cristallisé qui constitue une combinaison moléculaire de phénol et d'urée : $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2, \text{C}^6\text{H}^5\text{OH} \\ \text{AzH}^2, \text{C}^6\text{H}^5\text{OH} \end{smallmatrix}$. (Echenroth²) ». Le car-

¹ Hentschel, *loc. cit.*

² Echenroth, *Archiv der Pharmacie* (3^e série), t. XXIV, 623,

bonate de phényle chauffé avec l'aniline donne de la diphénylurée et du phénate d'aniline $C^6H^5AzH^2$. C^6H^5OH , d'après Echenroth¹.

En étudiant les réactions des bases sur les carbonates phénoliques au sein des alcools à chaud, j'ai remarqué que les saponifications signalées par ces chimistes peuvent s'accompagner de la formation de produits qui leur avaient échappé : ces produits sont des éthers carboniques mixtes alcooliques-phénoliques et parfois aussi des carbonates dialcooliques.

Ainsi, j'ai chauffé pendant trois jours, à la température d'ébullition de l'alcool, 21 gr 4 de carbonate de phényle (1 mol.) avec 12 grammes d'urée (2 mol.) en solution dans 200 grammes d'alcool éthylique. J'ai concentré le liquide réactionnel au bain-marie jusqu'à disparition presque complète de l'alcool. J'ai obtenu alors la formation d'un précipité d'une quinzaine de grammes d'un produit cristallisé présentant toutes les réactions du phénate d'urée décrit par Echenroth. Il est resté finalement 16 grammes d'un liquide légèrement coloré en jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques et possédant une odeur aromatique. Ce liquide contenait de petites quantités d'un produit azoté que j'éliminai complètement par plusieurs lavages à l'eau. Je séchai et distillai ce liquide et j'obtins 14 grammes d'une huile parfaitement incolore passant à 202°-210° sous 755^{mm} et caractérisée par l'analyse comme étant du carbonate mixte de phényle et d'éthyle

$CO \begin{cases} OC^6H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases}$

¹ Echenroth, *Deutsch. chem. Ges.*, 1885, t. XVIII, 516.

Matière	o ^{gr} 3263
Acide carbonique.	o ^{gr} 7716
Eau	o ^{gr} 1755

Soit en centièmes :

Trouvé	} C. 64,48 H. 5,97
Calculé	
	} C. 65,05 H. 6,02

Enfin à 300° il passa une faible quantité d'un produit qui fut reconnu pour être du carbonate de phényle non transformé.

Dans cette réaction le carbonate symétrique

$\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$ a donc été en grande partie transformé en

carbonate mixte $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$. Le mécanisme de cette

transformation m'a paru intéressant à connaître et j'ai cherché à généraliser ce mode de préparation des carbonates mixtes. Je me suis efforcé de voir si l'on n'obtiendrait pas des résultats analogues en remplaçant dans la réaction signalée l'alcool éthylique par d'autres alcools, le carbonate de phényle par les carbonates des autres phénols, et en supprimant l'urée ou en la remplaçant par d'autres bases. Je me suis ainsi rendu compte que si ce mode de préparation des carbonates mixtes est applicable à un grand nombre de cas, chacune des réactions exige des conditions particulières pour se produire. Tous les carbonates phénoliques ne se prêtent pas aussi bien à une telle transformation, les différents alcools réagissent chacun à sa manière, enfin la fonc-

tion et l'énergie des différentes bases que l'on peut employer jouent aussi un rôle.

1^o Action des différents alcools sur les carbonates phénoliques. — J'ai d'abord étudié l'action *des alcools seuls* sans les bases. Les alcools à fonction simple, chauffés à l'ébullition avec un même carbonate phénolique transforment celui-ci en carbonate mixte alcoolique phénolique, ou même parfois en carbonate dialcoolique, plus ou moins rapidement suivant la nature de l'alcool.

Il est évident que l'énergie avec laquelle les différents alcools réagissent sur un carbonate diphénolique doit dépendre de leur température d'ébullition. Mais si l'on effectue des expériences comparatives à la même température, on voit que la transformation du carbonate symétrique en carbonate mixte dépend de la constitution et du poids moléculaire de l'alcool.

A. — J'ai effectué des réactions sur un même carbonate en laissant le *temps de chauffe* et la *température constants* et en mesurant la *quantité de carbonate mixte* formé par action d'un même poids d'alcool.

Ainsi je chauffai un même poids de carbonate de phényle, 42^{gr} 8, avec 200^{cmc} d'alcool absolu, à 120° pendant trente-six heures. Dans le cas où l'alcool est soluble dans l'eau, je traitai le produit de la réaction par l'eau sodique, ce qui donna une solution hydroalcoolique de phénate de sodium et un précipité pâteux. De celui-ci j'isolai, par filtration à la trompe, du carbonate de phényle non transformé que j'essorai, puis pesai, et un liquide que je distillai dans le vide. Cette rectification

me permit de séparer ainsi le carbonate dialcoolique, le carbonate mixte phénolique-alcoolique, et le carbonate diphénolique existant dans le mélange. Ces trois sortes d'éthers furent pesés et caractérisés, ainsi que le phénol mis en liberté. Dans le cas où l'alcool est peu soluble dans l'eau, je l'éliminai par distillation dans le vide.

En opérant ainsi, j'obtins les résultats suivants avec les différents alcools :

ALCOOLS	POIDS			
	de carbonate de phényle transformé	de phénol mis en liberté.	de carbonate mixte alcoolique phénolique formé	de carbonate dialcoolique formé.
Méthanol	Traces	Traces	Néant	Néant
Éthanol (en tubes	78 ^r 2, soit 16,8 o/o	28 ^r 9	48 ^r 5	—
Propanol (scellés	98 ^r 5, soit 22,2 o/o	38 ^r 6	78 ^r 1	—
Butanol	118 ^r 6, soit 27,1 o/o	58 ^r 4	98 ^r 3	—
Pentanol	148 ^r 9, soit 34,3 o/o	78 ^r 2	118 ^r 7	—
Héptanol	188 ^r 7, soit 43,2 o/o	88 ^r 5	198 ^r 0	—
Octanol	238 ^r 4, soit 54,6 o/o	108 ^r 1	248 ^r 2	—
Méthyl 2 propanol 3, en tube scellé.....	118 ^r 0, soit 25,6 o/o	58 ^r 0	88 ^r 8	—
Méthyl 2 butanol 4 ...	158 ^r 2, soit 35,5 o/o	78 ^r 6	118 ^r 5	—
Propanol } en tubes	98 ^r 1, soit 21,2 o/o	38 ^r 5	78 ^r 0	—
Butanol } scellés	118 ^r 3, soit 26,4 o/o	58 ^r 0	88 ^r 7	—
Méthyl 2 butanol 2, en tube scellé.....	108 ^r 7, soit 24,5 o/o	48 ^r 5	88 ^r 4	—
Propénol en tube scellé	88 ^r 9, soit 20,8 o/o	38 ^r 1	68 ^r 7	—
Phényl méthanol.....	268 ^r 7, soit 62,4 o/o	118 ^r 6	Néant	278 ^r 6
Glycérine	Traces	Traces	Néant	Néant

B. — J'ai effectué d'autres réactions en mesurant *le temps* nécessaire pour qu'un même poids d'alcool, à la même température, arrive à transformer *un même poids* de carbonate de phényle en carbonate mixte.

J'ai chauffé ainsi 42^{gr} 8 de $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}^5 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{matrix}$ avec 200^{gr} d'alcool à la température d'ébullition de l'alcool éthylique (80°). J'ai reconnu que les alcools de condensation en carbone inférieure à C⁵ ne peuvent pas arriver, après huit jours de chauffe, à transformer intégralement tout le carbonate phénolique, sans cependant qu'il y ait de limite à la réaction.

A partir des termes en C⁵, les alcools suivants transforment à peu près tout le carbonate phénolique, après un temps de chauffe inférieur à 8 jours :

Alcools amyliques, normal ou isomères, après six jours.

Alcool heptylique après quatre jours.

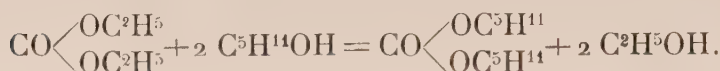
Alcool octylique après trois jours.

On peut conclure de ces diverses expériences qu'à la même température les alcools transforment les carbonates phénoliques symétriques en carbonates mixtes alcooliques-phénoliques d'autant plus rapidement que leur poids moléculaire est plus élevé. Quant à la constitution des alcools, au moins pour ceux à fonction simple de la série grasse, elle ne semble jouer ici aucun rôle important.

Ce sont là des observations qui peuvent être rapprochées de celles qu'a faites Røse¹ dans ses études sur les carbonates dialcooliques.

¹ Røse, *Liebigs Annalen*, t. CCV, p. 227.

En effet ce chimiste a montré que lorsqu'on chauffe un carbonate alcoolique symétrique dérivant d'un certain alcool avec un autre alcool de poids moléculaire plus élevé, l'alcool de condensation en carbone moins élevée est saponifié, et il se forme le carbonate de l'alcool le plus riche en carbone. Ainsi à l'ébullition il se passe la transformation exprimée par l'équation :



Cette échelle de réaction des différents alcools est d'autant plus intéressante à considérer qu'elle est de sens opposé à celle des alcools sur les chlorocarbonates. En effet j'ai montré plus haut que cette éthérification des chlorocarbonates exige, pour se faire, le concours d'une élévation de température d'autant plus forte que l'alcool a un poids moléculaire plus élevé.

Toutes ces remarques s'appliquent aux alcools monoatomiques de la série grasse, mais non point à l'alcool benzylique et à la glycérine. En effet l'*alcool benzylique* agit d'une façon absolument spéciale, de telle sorte que dans les conditions où les alcools gras donnent des carbonates mixtes, il ne donne qu'un carbonate alcoolique symétrique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OCH}^2 \text{C}^6 \text{H}^5 \\ \text{OCH}^2 \text{C}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$. Il semble que cet alcool ne puisse attaquer le carbonate phénolique que par ses deux fonctions éthers simultanément. Ainsi je chauffai 42^{gr} 8 de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$ avec 200^{cmc} d'alcool benzylique, soit à l'ébullition (206°), pendant six heures, soit à 120° pendant quarante-huit

heures ; j'obtins une transformation presque totale du carbonate de phényle avec production d'un corps liquide qui passa à 203°-210° sous 20^{mm} et qui fut caractérisé comme étant du *carbonate de benzyle symétrique*.

Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3653
Acide carbonique	0 ^{gr} 9959
Eau	0 ^{gr} 1955

Soit en centièmes :

Trouvé	{ C. 74,33
	{ H. 5,94
Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁴ O ³	{ C. 74,38
	{ H. 5,74

Densité à 0° : $d_0 = 1,1739$.

Indice de réfraction pour la raie D, à + 16°, 1
 $n_0 = 1,5178$.

En outre, j'ai vérifié que l'éther ainsi obtenu, saponifié par la soude caustique à l'ébullition, ne donne que du carbonate de Na et de l'alcool benzylique, mais point de phénol.

En chauffant le carbonate de phényle et l'alcool benzylique avec précaution, pour tâcher d'obtenir l'éther mixte, je n'ai jamais obtenu que $\text{CO} \begin{cases} \text{OCH}^2 \text{C}^6 \text{H}^5 \\ \text{OCH}^2 \text{C}^6 \text{H}^5 \end{cases}$.

Quant à la *glycérine*, elle est absolument sans action, au moins au-dessous de sa température de décomposition, sur le carbonate de phényle : après une chauffe de quatre jours à l'ébullition de la glycérine, j'ai retrouvé absolument inattaqué le carbonate de phényle, qui est du reste très peu soluble dans cet alcool.

On remarque cette manière d'agir de chacun des

alcools que j'ai cités, si l'on cherche à effectuer cette transformation en carbonates mixtes alcooliques phénoliques, soit en présence des différentes bases, soit aux dépens des carbonates des divers phénols.

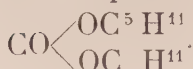
A. — Ainsi, j'ai fait réagir sur un même poids de carbonate de phényle 42^{gr}8 (1 mol.), une solution de 32^{gr} de pyridine dans 200^{gr} des différents alcools. J'ai constaté que les réactions, qui se passent alors plus vite qu'avec les alcools seuls (le rôle des bases étant d'activer la transformation), que ces réactions, dis-je, se font d'autant plus rapidement que le poids moléculaire de l'alcool est plus élevé. Dans les conditions que je viens de décrire, après vingt-quatre heures de chauffe à 80°, j'ai obtenu les résultats suivants :

ALCOOLS	Poids de carbonate phénolique transformé en carbonate mixte	ALCOOLS	Poids de carbonate phénolique transformé en carbonate mixte
Méthanol.	12 0/0	Isobutylique primaire . . .	41 0/0
Éthanol .	27 0/0	Isoamylique primaire inactif .	47 0/0
Propanol .	34 0/0	Isopropylique secondaire . .	36 0/0
Butanol .	43 0/0	Isobutylique secondaire . . .	42 0/0
Pentanol .	49 0/0	Allylique	30 0/0
Heptanol .	58 0 0	Glycérine	Néant
Octanol . .	61 0/0		

B. — En présence des bases énergiques comme la pyridine ou la quinoléine, les alcools de condensation en

carbone inférieure à C⁴, chauffés à une température de 120° avec le carbonate de phényle ne donnent que des carbonates mixtes et *pas de carbonate dialcoolique*. A partir du terme en C⁴, dans ces conditions, les alcools transforment l'éther phénolique *en carbonate alcoolique symétrique, sans donner d'éther mixte*.

C'est ainsi que 200^{mc} d'alcool isoamylique chauffés à 122° (ébullition) avec 42^{gr}8 de carbonate de phényle et 32^{gr} de pyridine, donnent après quarante-huit heures une transformation de presque tout le carbonate de phényle en un éther liquide, bouillant à 228° sous la pression ordinaire et caractérisé comme étant



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2296
Acide carbonique.	0 ^{gr} 5522
Eau	0 ^{gr} 2406

Soit en centièmes.

Trouvé	} C. 65,59 H. 10,61
Calculé pour C ¹⁴ H ²² O ³	
	} C. 65,34 H. 10,89

Densité à 0°. D₀ = 0,920.

Indice de réfraction pour la raie D. n_D = 1,4145 à + 16° 1.

Cette formation de carbonate dialcoolique montre qu'il est nécessaire, si l'on veut obtenir un carbonate mixte par ce procédé de proportionner les conditions de réaction à l'énergie de l'alcool.

C. — Je signalerai plus loin que les carbonates de certains phénols subissent moins facilement cette transformation en carbonate mixte que le dérivé du benzénol ; mais il est facile de remarquer qu'ils sont toujours plus vite et plus complètement transformés par les alcools à poids moléculaire élevé que par les premiers termes des séries. C'est ainsi que les carbonates de gaïacol, chlorophénol, naptols, etc., ne sont presque pas transformables en carbonates mixtes par l'action de l'alcool éthylique seul, même en tube scellé à 120°, tandis qu'ils sont attaqués par l'alcool amylique à cette température.

Les alcools supérieurs réagissent encore mieux sur ces carbonates et l'alcool benzylique les transforme en carbonate dialcoolique $\text{CO} \begin{matrix} \text{O CH}^2 \text{C}^6 \text{H}^5 \\ \text{O CH}^2 \text{C}^6 \text{H}^5 \end{matrix}$.

D. — Enfin j'ai remarqué que la rapidité d'action des alcools solubles dans l'eau, sur les carbonates phénoliques, est augmentée si la réaction est effectuée, non plus avec un alcool absolu, mais avec un alcool contenant une faible quantité d'eau. Le maximum de rendement, toutes choses égales d'ailleurs, est obtenu avec l'alcool contenant environ 10 à 15 % de son volume d'eau.

Ainsi après trente-six heures de chauffe à 80° avec l'alcool éthylique (200^{gr}), j'ai obtenu une transformation en carbonate mixte, à partir de 42^{gr} 8 de carbonate de phényle, correspondant aux chiffres suivants :

Alcool absolu, 2 ^{gr} 7	de carbonate mixte formé		
Alcool à 95 %, 3 ^{gr} 6		—	—
Alcool à 90 %, 4 ^{gr} 2		—	—
Alcool à 85 %, 6 ^{gr} 1		—	—

Alcool à 80^o/_o, 5^{gr} 4 de carbonate mixte formé

Alcool à 75^o/_o, 3^{gr} 9 — — —

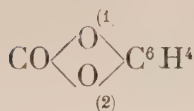
La présence d'une petite quantité d'eau dans les alcools butylique, amylique, etc. ne semble pas jouer de rôle dans leur action sur les carbonates diphénoliques.

La présence de certains sels (KI par ex.) un peu solubles dans les alcools peut activer la transformation du carbonate phénolique.

II. Comparaisons entre les réactions des carbonates des différents phénols. — Vis-à-vis de leur transformation en carbonates mixtes phénoliques alcooliques sous l'action des alcools, les carbonates des divers phénols se comportent différemment : les uns subissent plus facilement cette transformation que les autres. J'ai cherché à classer ces éthers suivant leur résistance à l'action des alcools ; il ne semble pas qu'on puisse en faire des groupes basés logiquement sur la constitution des phénols ; je n'ai pu obtenir qu'une classification artificielle. J'ai expérimenté l'action de l'alcool éthylique absolu seul et j'ai divisé, d'après cette action, les carbonates phénoliques en cinq classes.

1^o Transformation complète en carbonate mixte après une heure de chauffe avec l'alcool éthylique absolu à l'ébullition¹ : carbonate de pyrocatéchine

¹ La préparation du carbonate de pyrocatéchine $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}^6 \text{H}^4$ ainsi que cette transformation en $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^4 \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC}^2 \text{H}^3 \end{smallmatrix}$ ont été signalées par Einhorn et Lindenberg, *Liebigs Annalen*, 1898, t. CCC, p. 135.



Les carbonates de résorcine et d'hydroquinone, de constitution spéciale ne donnent pas cette réaction.

2° Transformation partielle en carbonate mixte après plusieurs jours d'ébullition : carbonate de phényle.

3° Transformation partielle en carbonate mixte après une chauffe de quarante-huit heures à 120° en tube scellé :

Carbonates des crésols *o. m. et p.* Carbonates de monochlorophénol *o. et p.*

4° Transformation partielle faible en carbonate mixte après une chauffe de quarante-huit heures à 140° en tube scellé.

Carbonates des naphthols α et β , du thymol, de l'eugénol.

5° Transformation nulle en carbonate mixte après quarante-huit heures de chauffe en tube scellé à 140° : carbonate de gaïacol.

Les alcools homologues supérieurs de l'alcool éthylique, plus énergiques, réagissent aussi plus facilement sur les carbonates des premiers groupes que sur ceux des derniers ; il en est de même si les réactions sont effectuées en présence des bases.

III. Action des différentes bases en solution alcoolique sur les carbonates phénoliques. — Quand on chauffe un carbonate diphenolique avec une

solution alcoolique d'une base, surtout d'une amine, il se passe en général une réaction fort complexe; car en même temps qu'une partie du carbonate diphénolique est transformée en carbonate mixte, une autre partie peut réagir sur la base pour donner divers produits, enfin le phénol mis en liberté peut se combiner à la base et celle-ci peut réagir aussi sur l'alcool. Pour plus de clarté, je m'occuperai d'abord uniquement de la transformation en carbonate mixte, puis ensuite des réactions des bases sur le carbonate diphénolique.

1° *Rôle joué par les bases dans la production des carbonates mixtes alcooliques phénoliques.* — J'ai remarqué que si l'on fait réagir sur un carbonate diphénolique une solution alcoolique d'une base azotée ou une solution alcoolique étendue d'eau de KOH ou de NaOH, la transformation en carbonate mixte alcoolique-phénolique est beaucoup plus rapide que si l'on effectue la réaction en présence de l'alcool seul. Cette augmentation de rapidité dépend de la *nature* de la base employée.

J'ai effectué des réactions comparatives en chauffant successivement une molécule de carbonate de phényle, au sein d'une même quantité d'alcool éthylique absolu, avec une molécule d'une base azotée à la température d'ébullition de l'alcool, pendant une durée de chauffe constante (vingt-quatre heures). J'ai recueilli à chaque opération un certain poids de carbonate mixte $\text{CO} \begin{matrix} \diagup \text{OC}^5 \text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{matrix}$ nettement différenciable par ses constantes physiques

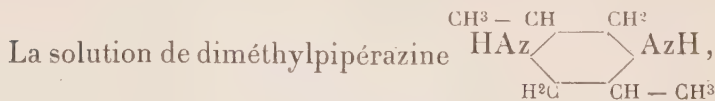
du carbonate diphénolique et du carbonate diéthyl-
lique. J'ai obtenu les résultats suivants :

		Quantité de carbon. mixte formé 0/0 de la quant. théorique			Quantité de carbon. mixte formé 0/0 de la quant. théorique
Alcool avec	Alcool seul absolu . . .	4,2	Alcool avec	Tétrahydroquinoléine	47
	Aniline	26		Dipropylamine . . .	29
	Phénylhydrazine . .	36		Diméthylamine . . .	29
	Sulfanilate de Na. .	18		Pyridine	49
	Urée	37		Quinoléine	53

La transformation s'effectue, avec toutes ces solu-
tions alcooliques d'amines, en chauffant le carbonate
phénolique au sein de la solution, à l'ébullition, au
réfrigérant ascendant.

Si l'on veut effectuer la réaction en présence de
quelques bases plus énergiques : AzH^3 , KOH, NaOH,
diméthylpipérazine, on est obligé de prendre plus de
précautions, sans cela on n'obtiendrait qu'une saponi-
fication du carbonate sans formation d'éther mixte.

La solution ammoniacale doit être assez peu concen-
trée pour qu'il n'y ait pas plus de 4/10 de molécule
d' AzH^3 dans 200^{cmc} d'alcool. La solution des bases
alcalines doit être étendue d'eau et faite de la façon
suivante : on dissout 4/10 de molécule d'alcali dans
100 grammes d'eau et 200^{cmc} d'alcool.



diazine à propriétés basiques très énergiques, doit être
étendue d'eau ; on emploie la solution, à 50 % d'eau, de
la base qu'on ajoute à l'alcool dans la proportion de
4/10 de molécule pour 200^{cmc} d'alcool.

Il est en outre nécessaire de ne pas chauffer ces solutions à l'ébullition sans ménagements. Pour obtenir la transformation en éther mixte, il est important d'opérer comme il suit; on chauffe, avec précautions à une température qui ne doit pas dépasser 75° pendant une demi-heure environ, en surveillant attentivement, pour qu'il ne se produise pas de sel de l'acide carbonique. Dans ces conditions, le carbonate mixte est produit, surtout avec la diméthylpipérazine avec de bons rendements qui peuvent atteindre 50 à 60 % de la théorie. Il est très difficile, quand on emploie la potasse ou la soude d'éviter la saponification d'une partie considérable de l'éther.

J'ai signalé plus haut qu'en présence des bases énergiques telles que la pyridine ou la quinoléine, les alcools de condensation en carbone supérieure à C⁴, à leur température d'ébullition, transforment le carbonate de phényle non plus en carbonate mixte, mais en carbonate dialcoolique; l'adjonction d'une base dans ces réactions a donc pour effet d'augmenter l'énergie de l'alcool.

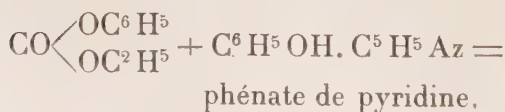
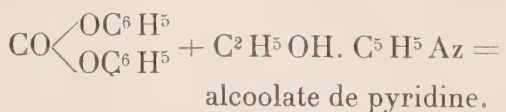
En outre, les carbonates phénoliques, qui résistent à l'action de l'alcool éthylique à sa température d'ébullition, sont transformés en éthers mixtes sous l'action des solutions alcooliques des bases.

Ainsi les carbonates des crésols ou de monochlorophénol, non attaqués par l'alcool éthylique seul à l'ébullition, le sont par les solutions alcooliques de toutes les bases citées. La quantité de carbonate mixte phénolique-alcoolique formée pour 100 de la quantité théorique est, après vingt-quatre heures de chauffe à l'ébullition :

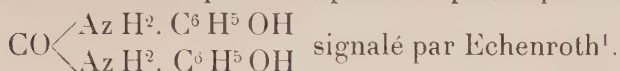
avec l'urée en moyenne 29 %, avec l'aniline 19 %, avec la pyridine 41 %. Les carbonates des naphthols et du thymol ne sont presque pas attaqués à l'ébullition par les solutions éthyliques d'urée et d'aniline, ils le sont mieux par celles des bases plus énergiques.

Le carbonate de gaïacol n'est transformé en carbonate mixte par l'alcool éthylique qu'en présence des bases très énergiques : pyridine, quinoléine, et encore lentement ; seule la solution de diméthylpipérazine effectue rapidement cette transformation.

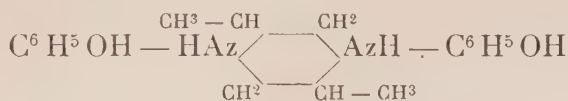
2° *Comment agissent les bases azotées dans cette réaction ?* — Je crois avoir montré que le rôle des bases est ici d'accélérer le remplacement de la fonction éther phénolique par une fonction éther alcoolique. Il est nécessaire d'écarter l'idée que ces bases produiraient ces effets, en formant un composé intermédiaire qui serait détruit ensuite par l'alcool. Je n'ai jamais rencontré ce composé ; en effet, on ne peut pas considérer comme tels les carbamates ou uréthanes, car ceux-ci sont parfaitement stables à l'ébullition avec l'alcool, et ils n'expliqueraient pas le rôle des bases trisubstituées, qui d'après leur constitution ne peuvent donner d'uréthanes. Suivant toute probabilité, les bases donnent, au sein des alcools, des alcoolates qui font la double décomposition avec le carbonate phénolique :



Cette action des bases semble donc ne dépendre que de la différence entre les chaleurs de formation des alcoolates et des phénates. L'existence de ces phénates n'est nullement hypothétique. Ainsi je rappelle que plusieurs phénates des bases ont pu être ainsi préparés par action de la solution alcoolique des amines sur les carbonates des phénols ; par exemple, le phénate d'urée



On obtient aussi de cette façon le *phénate de diméthylpipérazine* déjà signalé par M. Cazeneuve². Ce phénate répond à la formule :



ainsi que l'ont déterminé les analyses faites par M. Moreau. Le phénate de diméthylpipérazine s'obtient bien cristallisé, par concentration de sa solution alcoolique au bain-marie, puis par évaporation spontanée. Il cristallise au sein de l'éther en prismes volumineux, incolores ou légèrement jaunâtres, brillants s'ils sont conservés à l'abri de l'air. Quoique facilement décomposable par l'eau et l'acide carbonique de l'air, il se conserve si bien dans un flacon bouché, que j'ai pu faire l'étude cristallographique d'échantillons préparés depuis quatorze mois. Ce corps cristallise dans le système *monoclinique*.

¹ Echenroth, *loc. cit.*

² Cazeneuve et Moreau, *Bull. Soc. Chim.* (3^e série), t. XIX (1898), p. 617.

IV. Action des alcoolates alcalins sur les carbonates diphénoliques. — Au lieu d'employer les solutions hydroalcooliques de KOH ou de NaOH, pour transformer les carbonates phénoliques en carbonates mixtes, j'ai vu qu'on a avantage à employer des solutions dans l'alcool absolu d'alcoolate alcalin qui effectuent cette transformation à froid et très régulièrement. Il est néanmoins nécessaire, pour obtenir les résultats cherchés, de prendre les précautions que je vais signaler. En effet, l'action des alcoolates alcalins sur les carbonates phénoliques passait jusqu'ici pour ne donner que du carbonate dialcoolique. Seifert¹ a étudié l'action de $C^2H^5O\ Na$ sur $CO\begin{smallmatrix} \diagup OC^6H^5 \\ \diagdown OC^6H^5 \end{smallmatrix}$; il a obtenu en faisant réagir sur une molécule de carbonate de phényle dissous dans l'éther trois molécules d'éthylate de Na sec, la formation de carbonate diéthylique $CO\begin{smallmatrix} \diagup OC^2H^5 \\ \diagdown OC^2H^5 \end{smallmatrix}$. Cet auteur ajoute qu'il lui a été impossible d'obtenir le carbonate mixte dans sa réaction, même en mettant une quantité insuffisante d'éthylate.

J'ai pu réussir, en me mettant dans des conditions plus avantageuses, à obtenir des éthers mixtes alcooliques-phénoliques par action des alcoolates alcalins sur un certain nombre de carbonates phénoliques.

Pour obtenir le carbonate mixte $CO\begin{smallmatrix} \diagup OC^6H^5 \\ \diagdown OC^2H^5 \end{smallmatrix}$, j'ai opéré de la façon suivante : j'ai ajouté par petites por-

¹ Seifert, *Journ. f. prakt. Chem.*, 2^e série, 1885, t. XXI, p. 162.

tions une molécule de C^2H^5ONa , dissous dans un excès d'alcool absolu, à une molécule de carbonate de phényle, dissous dans un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther absolu. La réaction a lieu entre des corps complètement dissous et il ne se fait aucun précipité; elle est ainsi ménagée et s'effectue avec un dégagement de chaleur peu considérable. En traitant par l'eau le liquide réactionnel, j'ai obtenu un précipité liquide presque incolore, qui séché, puis distillé bout à 119° sous 20^{mm} et qui se caractérise comme étant du carbonate mixte $CO \begin{smallmatrix} \swarrow OC^6H^5 \\ \searrow OC^2H^5 \end{smallmatrix}$, préparé par ce procédé avec des rendements de 60 à 65 o/o.

Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3084
Acide carbonique	0 ^{gr} 7331
Eau	0 ^{gr} 1820

Soit en centièmes :

Trouvé	{ C. 64,88
	{ H. 6,56
Calculé pour $C^9H^{10}O^3$	{ C. 65,05
	{ H. 6,02

En opérant de la même manière avec les différents alcoolates ainsi qu'avec les éthers dérivés des différents phénols, j'ai, en général, réussi à obtenir les différents carbonates mixtes cherchés, par ce procédé très rapide et très commode. Seul le benzylate de Na ne se prête pas à la formation d'éther mixte et donne toujours du carbonate dialcoolique $CO \begin{smallmatrix} \swarrow OCH^2C^6H^5 \\ \searrow OCH^2C^6H^5 \end{smallmatrix}$. Quant aux

glycérates de Na, ils sont sans action sur les carbonates phénoliques dans ces conditions.

V. Combinaisons des amines avec les carbonates phénoliques. — Théoriquement les bases azotées mono et disubstituées réagissent sur les carbonates phénoliques en donnant soit des carbodiamides ou urées, soit des carbamates ou uréthanes. Je ne me suis pas occupé de la préparation des urées que MM. Cazeneuve et Moreau¹, ainsi que M. Vittenet² étudient, je n'ai considéré que la formation des carbamates phénoliques.

La préparation des *carbamates* se fait dans des conditions plus ménagées que celle des urées et demande à être effectuée au sein d'un dissolvant.

En chauffant les solutions alcooliques des bases azotées avec les carbonates phénoliques pour obtenir les carbonates mixtes, j'ai souvent recueilli des uréthanes. Pour les préparer avec de bons rendements, il est nécessaire d'effectuer la réaction avec un grand excès de base (en général 4 molécules de base pour une de carbonate).

J'ai ainsi obtenu le carbamate de phényle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, fusible à 141°, le phénylcarbamate de phényle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH.C}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ fusible à 125°-126°, le phényl-

¹ Cazeneuve et Moreau, *Bull. Soc. Chim.*, (3^e série), t. XVII, t. XIX et t. XXI, 1898-1899.

² H. Vittenet, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XIX et XXI, 1898-1899.

carbазinate de phényle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \cdot \text{AzHC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ fusible à 123°, les carbamates et phénylcarbamates de gaïacol, de crésols, etc., tous identiques à ceux que j'ai obtenus beaucoup plus économiquement à partir des chloro-carbonates phénoliques et que j'ai déjà décrits.

Je signalerai en outre que le sulfanilate de Na et l'urée ne donnent pas naissance à des uréthanes ni à des urées,

L'urée $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ est sans action, même sur le carbonate de phényle sec.

J'ai chauffé une molécule de $\text{CO} (\text{OC}^6\text{H}^5)^2$ et deux molécules d'urée et je n'ai observé aucune réaction, jusqu'à la température de décomposition de l'urée : le carbonate de benzénol est tout entier inattaqué et ne

se transforme pas en $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH} & \text{AzH}^2 \\ & \text{CO} \\ \text{OC}^6\text{H}^5 & \end{smallmatrix}$ ou allophosphate d'urée.

DESCRIPTION DE QUELQUES CARBONATES MIXTES ALCOOLIQUES PHÉNOLIQUES.

Carbonate de phényle et de méthyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$

Préparé soit à partir de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, soit à partir de $\text{CO} (\text{OC}^6\text{H}^5)^2$.

Analyse :

Matière	0 ^{gr} 4210
Acide carbonique	0 ^{gr} 9812
Eau	0 ^{gr} 2058

Soit en centièmes :

Trouvé	{ C. 63,54
	{ H. 5,42
Calculé pour C ⁸ H ⁸ O ³	{ C. 63,12
	{ H. 5,26

Cet éther est un liquide incolore, soluble dans les solvants organiques, et doué d'une odeur aromatique. Il bout à 190°-200° sous 754^{mm} et à 116° sous 20^{mm}. Sa densité à 0°, mesurée par la méthode du flacon, est

$$d_0 = \overset{\text{I}}{1,1607}, \overset{\text{II}}{1,1610}.$$

Son indice de réfraction (mesuré avec le réfractomètre de Pulfrich) pour la raie D est à + 16°, 1

$$n_D = \overset{\text{I}}{1,50221}, \overset{\text{II}}{1,50229}.$$

Carbonate de phényle et d'éthyle. $\text{CO} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \searrow \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$

Les échantillons que j'ai préparés soit à partir de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, soit à partir de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \searrow \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, sont identiques aux éthers que Bender¹, Fatianow et Pawlewski ont obtenus à partir de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ et du phénol ou du phénate de Na.

¹ Bender, Fatianow, Pawlewski, *loc. cit.*

Analyse :

I Matière	0 ^{gr} 2749
Acide carbonique.	0 ^{gr} 6597
Eau	0 ^{gr} 1501
II Matière	0 ^{gr} 3083
Acide carbonique.	0 ^{gr} 7331
Eau	0 ^{gr} 1820
III Matière	0 ^{gr} 3264
Acide carbonique.	0 ^{gr} 7716
Eau	0 ^{gr} 1755

Soit en centièmes :

	I	II	III
Trouvé	{ C. 65,44 — 64,88 — 64,49 H. 6,01 — 6,56 — 5,97		
Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O ³	{ C. 65,05 H. 6,02		

Le carbonate de phényle et d'éthyle est un liquide incolore, d'une odeur aromatique agréable rappelant celle de certains fruits, et soluble dans les solvants organiques.

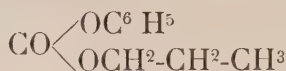
Points d'ébullition : sous 755^{mm}, 203°-210° et sous 20^{mm}, 119°.

Densité à 0° : $d_0 = 1,1228, 1,1232, 1,1223$.

Indice de réfraction pour la raie D à + 16° 1.

$n_D = 1,49101, 1,49094, 1,49087$.

Carbonate de phényle et de propyle normal



préparé à partir de $\text{CO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{cases}$ ou de $\text{CO} (\text{OC}^6 \text{H}^5)^2$.

Analyse :

Matière 0^{gr}3831

Acide carbonique 0^{gr}9316

Eau 0^{gr}2446

Soit en centièmes :

Trouvé	} C. 66,32 H. 7,07

Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O ³	} C. 66,66 H. 6,66

Cet éther est un liquide incolore, à odeur de fruit agréable.

Points d'ébullition, sous 760^{mm}, 210°-218° et sous 20^{mm}, 121°.

Densité à 0° : $d_0 = \overset{\text{I}}{1,0756}, \overset{\text{II}}{1,0764}$.

Indice de réfraction pour la raie D à + 16°, 1 :

$n_D = \overset{\text{I}}{1,48640}, \overset{\text{II}}{1,48642}$.

Carbonate de phényle et de propyle secondaire



préparé comme le précédent, mais avec $\text{CHOH} \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{cases}$.

Analyse :

Matière.	0 ^{gr} 3313
Acide carbonique.	0 ^{gr} 8153
Eau	0 ^{gr} 1965

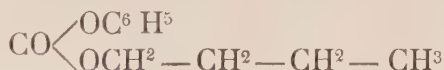
Soit en centièmes :

Trouvé	{ C. 67,11 H. 6,59
Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O ³	{ C. 66,66 H. 6,66

Cet éther est un liquide incolore, bouillant à 212°-218° sous 750^{mm} et à 120°-121° sous 20^{mm}. Sa densité à 0° est 1,0732.

Indice de réfraction à + 16°, 1 pour la raie D :
 $n_D = 1,48429$.

Carbonate de phényle et de butyle normal



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2505
Acide carbonique.	0 ^{gr} 6226
Eau	0 ^{gr} 1836

Soit en centièmes :

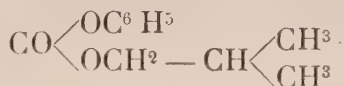
Trouvé	{ C. 67,78 H. 8,06
Calculé pour C ¹¹ H ¹⁴ O ³	{ C. 68,04 H. 7,21

Liquide incolore à odeur aromatique agréable, bouillant à 220°-228° sous 755^{mm}, et à 125°-126° sous 20^{mm}. Cet éther comme tous les suivants doit être rectifié dans le vide, car il s'altère quand on le distille

sous la pression ordinaire. Sa densité à 0° est $d_0 = 1,0507$.

Indice de réfraction à + 16°, 1 pour la raie D : $n_D = 1,47951$.

Carbonate de phényle et d'isobutyle primaire



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3162
Acide carbonique.	0 ^{gr} 7924
Eau	0 ^{gr} 2217

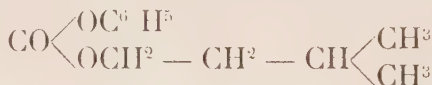
Soit en centièmes :

Trouvé	{ C. 68,34 H. 7,7
Calculé pour C ¹¹ H ¹⁴ O ³	{ C. 68,04 H. 7,21

Cet éther est un liquide incolore, bouillant à 222°-230°, sous 756^{mm} et à 123°-125° sous 18^{mm}. Sa densité à 0° est $d_0 = 0,9941$.

Indice de réfraction pour la raie D à + 16°, 1 $n_D = 1,47334$.

Carbonate de phényle et d'isoamyle primaire



Préparé à partir du méthylbutanol.

Analyse :

Matière	0 ^{gr} 4035
Acide carbonique	1 ^{gr} 0222
Eau.	0 ^{gr} 2589

Soit en centièmes :

Trouvé	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C. } 69,09 \\ \text{H. } 7,12 \end{array} \right.$
Calculé pour $\text{C}^{12} \text{H}^{16} \text{O}^3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C. } 69,28 \\ \text{H. } 7,30 \end{array} \right.$

Liquide incolore, bouillant à 124° - 127° sous 18 mm ;
il s'altère à la distillation sous la pression ordinaire
vers 230° .

Densité à 0° $d_0 = \overset{\text{I}}{1,0021}, \overset{\text{II}}{0,9988}$.

Indice de réfraction pour la raie D à $+ 16^{\circ}$, 1

$n_D = \overset{\text{I}}{1,47768}, \overset{\text{II}}{1,47723}$.

Carbonate de phényle et d'héptyle $\text{CO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{O}(\text{CH}^2)^6 - \text{CH}^3 \end{cases}$

Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3358
Acide carbonique	0 ^{gr} 8821
Eau.	0 ^{gr} 2527

Soit en centièmes :

Trouvé	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C. } 71,5 \\ \text{H. } 8,05 \end{array} \right.$
Calculé pour $\text{C}^{14} \text{H}^{20} \text{O}^3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C. } 71,18 \\ \text{H. } 8,40 \end{array} \right.$

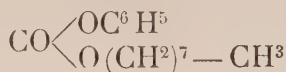
Liquide incolore à odeur peu agréable, bouillant à
 136° - 138° sous 25 mm.

Densité à 0° : $d_0 = 1,0465$.

Indice de réfraction pour la raie D à $+ 16^{\circ}$, 1.

$n_D = 1,47712$,

Carbonate de phényle et d'octyle normal



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3233
Acide carbonique	0 8490
Eau	0 ^{gr} 2552

Soit en centièmes :

Trouvé	{	C.	71,7
		H.	8,7
Calculé pour C ¹⁵ H ²² O ³	{	C.	72,0
		H.	8,8

Liquide incolore, bouillant à 141° sous 25^{mm}.

Densité à 0° : $d_0 = 1,0432$.

Indice de réfraction pour la raie D à + 16°, 1

I II
 $n_D = 1,47647, 1,47586.$



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3596
Acide carbonique	0 ^{gr} 9442
Eau	0 ^{gr} 2997

Soit en centièmes :

Trouvé	{	C.	71,7
		H.	9,2
Calculé pour C ¹⁵ H ²² O ³	{	C.	72,0
		H.	8,8

Liquide incolore, bouillant à 140°-143° sous 25^{mm}.

Sa densité à 0° est $d_0 = 1,0492$. Indice de réfraction pour la raie D à + 16°, 1 : $n_D = 1,48147$.

Carbonate de phényle et d'allyle $\text{CO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OCH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2 \end{cases}$

Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3820
Acide carbonique	0 ^{gr} 9333
Eau	0 ^{gr} 1785

Soit en centièmes :

Trouvé	} C. 66,64 H. 5,20
Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}$	
	} C. 67,40 H. 5,60

Liquide à odeur alliacée désagréable, bouillant à 230° sous la pression ordinaire et à 124° — 127° sous 20^{mm}.

Densité à 0° : $d_0 = 1,0843$.

Indice de réfraction à + 16°, 1 pour la raie D $n_D = 1,49008$.

Carbonate de phényle et de benzyle $\text{CO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OCH}^2 - \text{C}^6\text{H}_5 \end{cases}$

Comme je l'ai dit, cet éther ne peut être préparé à partir du carbonate de phényle, mais seulement à partir du chlorocarbonate.

Analyse :

Matière	0 ^{gr} 2190
Acide carbonique	0 ^{gr} 588
Eau	0 ^{gr} 1070

Soit en centièmes :

Trouvé	{	C. 73,2
		H. 5,40
Calculé pour $C^{14}H^{12}O^3$	{	C. 73,6
		H. 5,26

Liquide incolore, bouillant à 180° - 185° sous 25^{mm} .

Densité à 0° : $d_0 = 1,1366$.

Indice de réfraction à $+ 15^{\circ}, 7$ pour la raie D
 $n_D = 1,49141$.

Carbonate d'orthocrésyle et d'éthyle $CO \begin{matrix} \text{OC}^6 \text{H}^4 \text{CH}^3 \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{matrix}$

Préparé à partir du chlorocarbonate ou du carbonate d'o-crésyle.

Analyse :

Matière	o ^{gr} 3077
Acide carbonique	o ^{gr} 7539
Eau	o ^{gr} 1941

Soit en centièmes :

Trouvé	{	C. 66,83
		H. 7,01
Calculé pour $C^6H^{12}O^3$	{	C. 66,66
		H. 6,66

Liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 129° - 132° sous 20^{mm} .

Densité à 0° : $d_0 = 1,1271$.

Indice de réfraction à $+ 15^{\circ}, 7$: $n_D = 1,49399$.

Carbonate de métacrésyle et d'éthyle $\text{CO} \begin{cases} \text{OC}^{(1)}_6 \text{H}^4 \text{CH}^{(3)}_3 \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{cases}$

Analyse :

Matière	o ^{gr} 2673
Acide carbonique	o ^{gr} 6487
Eau	o ^{gr} 1759

Soit en centièmes :

Trouvé	} C. 66,20 H. 7,31
Calculé pour $\text{C}^{10} \text{H}^{12} \text{O}^3$	
	} C. 66,66 H. 6,66

Liquide incolore, bouillant à 135°-138° sous 21^{mm}.

Densité à 0° : $d_0 = 1,1351$.

Indice de réfraction à +15°, 7 : $n_D = 1,49522$.

Carbonate de paracrésyle et d'éthyle $\text{CO} \begin{cases} \text{OC}^{(1)}_6 \text{H}^4 \text{CH}^{(4)}_3 \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{cases}$

Analyse :

Matière	o ^{gr} 3444
Acide carbonique	o ^{gr} 8405
Eau	o ^{gr} 2494

Soit en centièmes :

Trouvé	} C. 66,57 H. 6,98
Calculé pour $\text{C}^{10} \text{H}^{12} \text{O}^3$	
	} C. 66,66 H. 6,66

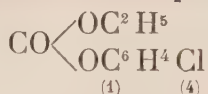
Liquide incolore, à odeur aromatique, bouillant à 135°-139° sous 20^{mm}.

Densité à 0° : $d_0 = 1,1389$.

Indice de réfraction pour la raie D à + 15°, 7 :
 $n_D = 1,49647$.

Ces trois carbonates mixtes de crésyle et d'éthyle, préparés soit à partir des chlorocarbonates, soit à partir des carbonates des crésols, sont identiques à ceux que Bender a obtenus par action de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ sur les crésylates de Na.

Carbonate de paramonochlorophényle et d'éthyle



Analyse :

Matière 0^{gr} 2163

Chlorure d'argent 0^{gr} 1496

Soit en centièmes :

Trouvé Cl. 17,14

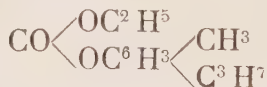
Calculé pour $\text{C}^9 \text{H}^9 \text{O}^3 \text{Cl}$ Cl. 17,70

Liquide incolore, bouillant à 146° sous 20^{mm}.

Densité à 0° : $d_0 = 1,1726$.

Indice de réfraction à + 15°, 7 pour la raie D :
 $n_D = 1,51700$.

Carbonate de thymyle et d'éthyle



Analyse :

Matière. 0^{gr} 2776

Acide carbonique 0^{gr} 7109

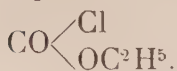
Eau 0^{gr} 200

Soit en centièmes :

Trouvé { C. 69,85
H. 8,0

Calculé pour C¹³ H¹⁸ O³ . . . { C. 70,27
H. 8,11

Liquide incolore, bouillant à 144° sous 20^{mm} et identique à celui qu'a obtenu A. Richter¹ à partir de



Densité à 0° : $d_0 = 1,1524$.

Indice de réfraction pour la raie D à + 15°, 7 :
 $n_D = 1,49891$.

Carbonate de naphtyle α et d'éthyle $\text{CO} \begin{cases} \text{OC}^{10} \text{H}^7 \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{cases}$

Préparé par action des éthylates sur le carbonate de naphtyle α .

Analyse :

Matière 0^{gr} 2852

Acide carbonique 0^{gr} 7593

Eau 0^{gr} 1432

Soit en centièmes :

Trouvé { C. 72,6
H. 5,57

Calculé pour C¹³ H¹² O³ . . . { C. 72,2
H. 5,55

Cet éther est cristallisé en petites lamelles incolores

¹ A Richter, *loc. cit.*

solubles dans les solvants organiques et fondant à 41°. Avant de cristalliser sous l'influence d'un long repos, il se présente comme un liquide incolore, bouillant à 180° sous 20^{mm}.

Orthocarbonate de naphthyle β et d'éthyle.



Par réaction de l'éthylate de Na ou des solutions alcooliques des bases sur le carbonate de naphthyle β , je n'ai pas obtenu de métacarbonate mixte $\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{OC}^{10} \text{H}^7 \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{array}$ mais j'ai toujours préparé un orthocarbonate mixte $\text{C}(\text{OC}^{10} \text{H}^7)^2. (\text{OC}^2 \text{H}^5)^2$.

Le métacarbonate mixte semble ne pas pouvoir exister, et doit se transformer dans sa préparation en orthocarbonate.

En effet Bender¹, en faisant réagir $\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{array}$ sur le naphtolate β de Na a préparé seulement cet orthocarbonate mixte et pas de métacarbonate. L'éther que j'ai obtenu est identique à celui que Bender a décrit.

Analyse :

	I	II
Matière.	0 ^{gr} 3062	0 ^{gr} 4233
Acide carbonique . . .	0 ^{gr} 8722	1 ^{gr} 2102
Eau.	0 ^{gr} 1595	0 ^{gr} 2478

Soit en centièmes :

Trouvé.	$\left. \begin{array}{l} \text{C. } 77,6 \\ \text{H. } 5,8 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 77,9 \\ 6,5 \end{array}$	
-----------------	---	--

¹ Bender, *Deutsch. Chem. Ges.*, 1880, t. XIII, p. 696.

Calculé pour $C^{25}H^{24}O^4$. $\left\{ \begin{array}{l} C. \ 77,3 \\ H. \ 6,1 \end{array} \right.$

L'orthocarbonate de naphthyle β et d'éthyle est solide, de consistance butyreuse, non cristallisé ; il fond à 32° - 34° , en un liquide incolore qui se fige à nouveau par refroidissement ; il a une odeur aromatique agréable.

Carbonate de gaïacol et de méthyle $CO \begin{array}{l} \begin{array}{c} \text{OC}^6 \text{H}^4 \text{OCH}^3 \\ \text{OCH}^3 \end{array} \end{array}$

Préparé à partir du chlorocarbonate ou du carbonate de gaïacol.

Analyse :

Matière	o ^{gr} 3825
Acide carbonique	o ^{gr} 8347
Eau	o ^{gr} 1796

Soit en centièmes :

Trouvé	$\left\{ \begin{array}{l} C. \ 59,8 \\ H. \ 5,32 \end{array} \right.$
Calculé pour $C^9H^{10}O^4$	$\left\{ \begin{array}{l} C. \ 59,5 \\ H. \ 5,48 \end{array} \right.$

Liquide incolore à odeur aromatique, bouillant à 140° - 143° sous 20^{mm} . Densité à 0° : $d_0 = 1,196$.

Indice de réfraction pour la raie D à $+15^\circ,7$: $n_0 = 1,51736$.

Carbonate de gaïacol et d'éthyle. $CO \begin{array}{l} \begin{array}{c} \text{OC}^6 \text{H}^4 \text{OCH}^3 \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{array} \end{array}$

Cet éther était encore inconnu, bien que MM. Béhal

et Choay ¹ aient soupçonné sa formation dans la préparation du carbonate de gaïacol; ces auteurs ne l'ont pas décrit. Je l'ai préparé à partir du chlorocarbonate ou du carbonate de gaïacol.

Analyse :

Matière	0 ^{gr} 4732
Acide carbonique	1 ^{gr} 0530
Eau	0 ^{gr} 2855

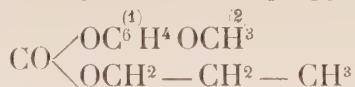
Soit en centièmes :

Trouvé	{ C. 60,68
	{ H. 6,70
Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O ⁴	{ C. 61,22
	{ H. 6,12

Liquide incolore à odeur vanillée agréable, bouillant à 145° sous 20^{mm}. Densité à 0° : $d_0 = 1,150$.

Indice de réfraction pour la raie D à + 15°, 7 : $n_D = 1,50297$.

Carbonate de gaïacol et de propyle normal



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3385
Acide carbonique	0 ^{gr} 7810
Eau	0 ^{gr} 2196

Soit en centièmes :

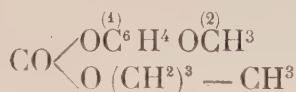
Trouvé	{ C. 62,9
	{ H. 7,3

¹ Béhal et Choay, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 1894, t XI, p. 703.

Calculé pour $C^{11} H^{14} O^4$ $\left\{ \begin{array}{l} C. 62,8 \\ H. 6,66 \end{array} \right.$

Liquide incolore, bouillant à 148° - 151° sous 20^{mm} . Sa densité à 0° est $d_0 = 1,116$. Indice de réfraction pour la raie D à $+15^{\circ},7$: $n_D = 1,49872$.

Carbonate de gaïacol et de butyle normal



Analyse :

Matière o^s 3668
Acide carbonique o^{sr} 8634
Eau o^{gr} 2427

Soit en centièmes :

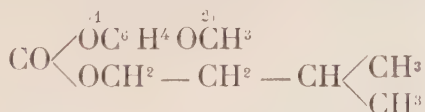
Trouvé $\left\{ \begin{array}{l} C. 64,19 \\ H. 7,35 \end{array} \right.$
Calculé pour $C^{12} H^{16} O^4$ $\left\{ \begin{array}{l} C. 64,28 \\ H. 7,14 \end{array} \right.$

Liquide incolore, bouillant à 154° sous 20^{mm} .

Sa densité à 0° est $d_0 = 1,092$.

Indice de réfraction pour la raie D à $+18^{\circ},7$:
 $n_D = 1,46781$.

Carbonate de gaïacol et d'isoamyle.



Analyse :

Matière o^{gr} 2439
Acide carbonique o^{gr} 5920
Eau o^{gr} 1580

Soit en centièmes :

Trouvé	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C. } 66,2 \\ \text{H. } 7,19 \end{array} \right.$
Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}^4$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C. } 66,9 \\ \text{H. } 7,26 \end{array} \right.$

Cet éther est un liquide incolore, bouillant à 160° sous 22^{mm}.

Densité à 0° : $d_0 = 1,081$.

Indice de réfraction pour la raie D à $+ 15^{\circ},7$
 $n_D = 1,46587$.

Remarques sur les propriétés physiques des carbonates mixtes alcooliques phénoliques. —

En comparant les éthers dérivés d'un même phénol et d'une série d'alcools, j'ai remarqué que les densités à 0° de ces corps vont en diminuant à mesure que le poids moléculaire des alcools éthérifiés augmente ; j'ai constaté en outre que les indices de réfraction à $+ 16^{\circ}$ de ces corps diminuent en même temps.

On se rendra facilement compte de ces variations en consultant le tableau suivant :

	Dens. à 0°	n_D à $+16^{\circ},1$
Carbonate de phényle et de méthyle	1,1607	1,50221
" " " " éthyle	1,1228	1,49093
" " " " propyle normal	1,0756	1,48640
" " " " butyle normal	1,0507	1,47951
" " " " héptyle normal	1,0465	1,47712
" " " " octyle normal	1,0432	1,47647
	Dens. à 0°	n_D à $+15^{\circ},7$
Carbonate de gaïacol et de méthyle	1,196	1,51736
" " " " éthyle	1,150	1,50292
" " " " propyle normal	1,116	1,49872
" " " " butyle normal	1,092	1,46781
" " " " isoamyle	1,081	1,46587

Pour mesurer les densités de ces éthers, j'ai employé la méthode du flacon et j'ai pris des moyennes pour chaque constante.

J'ai mesuré les indices de réfraction au moyen d'un réfractomètre de Pulfrich (nouveau modèle), muni d'un dispositif permettant de maintenir le liquide en expérience à une température absolument définie.

Cette diminution de la valeur de ces deux constantes, allant dans une même série dans le même sens que l'augmentation du poids moléculaire est un fait curieux et contraire à ce que l'on observe en général pour une série d'éthers d'un même acide.

Il semble que cette anomalie soit la règle pour un certain nombre d'autres éthers mixtes : par exemple pour les éthers mixtes alcooliques phénoliques dérivés de l'acide phosphorique et de l'acide glycolique, que je décrirai plus loin.

Il semble qu'il en est encore ainsi, du moins quant à ce qui regarde les densités, pour plusieurs carbonates alcooliques.

Ainsi Røese¹ donne pour les densités des chlorocarbonates alcooliques à + 15° :

Pour le chlorocarbonate d'éthyle . . .	1,236
— — — de propyle . . .	1,094
— — — d'isobutyle . . .	1,053
— — — d'isoamyle . . .	1,032

Les carbonates dialcooliques symétriques décrits par Røese ont aussi des densités qui vont en diminuant

¹ Røese, *Liebig's Annalen*, p. 1880, to. CCV, p. 227.

quand le poids moléculaire de l'alcool étherifié augmente, mais leurs indices¹ varient en sens inverse.

	Densité à + 17°	<i>n</i> _D à + 22°-23°
Carbonate de méthyle. . .	1,065	1,3748
— de propyle . . .	0,949	1,3980
	Densité à + 15°	
— d'isobutyle. . .	0,919	1,4048
— d'isoamyle . . .	0,912	1,4153

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS OBTENUS DANS CETTE ÉTUDE SUR LES ÉTHERS CARBONIQUES

Constitution de l'oxychlorure de carbone $\text{CO} \begin{matrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{matrix}$

A. — Les réactions que j'ai étudiées, de l'oxychlorure de carbone sur les phénols et les phénates, semblent montrer que *les deux fonctions chlorures de COCl² sont à peu près identiques entre elles.*

En effet, ces deux fonctions sont en général étherifiées en même temps et dans les mêmes conditions. Le carbonate diphénolique prend naissance dans une seule réaction, sans qu'on observe, dans la manière d'agir des deux Cl, des différences comparables à celles que je signalerai dans l'éthérification des deux fonctions du chlorure d'acétyle monochloré $\begin{matrix} \text{CH}^2 \text{Cl} \\ | \\ \text{COCl} \end{matrix}$.

¹ Ces indices ont été mesurés par le professeur Abbe.

La formation du carbonate symétrique accompagne presque toujours celle du chlorocarbonate, même si la réaction est effectuée sans ménagement, et l'on peut dire que dans les réactions de COCl_2 sur les phénols, phénates, alcools et alcoolates, la formation des dérivés disymétriques est exceptionnelle.

B. — Cependant cette similitude entre les deux fonctions de COCl_2 semble être contredite par la considération des propriétés des chlorocarbonates. En effet, dans ces éthers, la fonction chlorure restée inattaquée n'a plus les propriétés de celle qui a été éthérifiée; ainsi les chlorocarbonates ne réagissent pas sur l'eau et sur les alcools à froid.

Cette contradiction n'est, je crois, pas réelle.

1° Les chlorocarbonates phénoliques sous l'action de la chaleur, à leur température d'ébullition sous la pression ordinaire, sous l'action de l'eau chaude et des solutions aqueuses froides d'alcalis ou de sels, ou sous l'action de la pyridine, se décomposent complètement suivant la réaction :



Or l'oxychlorure de carbone qui prend ici naissance a bien les propriétés du COCl_2 primitif; ce qui prouve que le Cl d'une des deux molécules de chlorocarbonate peut se transformer très facilement dans la fonction chlorure dont il est censé différer.

2° Si les deux fonctions chlorures de COCl_2 étaient de nature différente, il s'ensuivrait que les échantillons d'un dérivé à fonction mixte ou à fonction com-

plexe devraient différer les uns des autres suivant qu'on les a obtenus en attaquant ces fonctions chlorures dans un ordre ou dans un autre. Or jamais je n'ai observé parmi les éthers que j'ai étudiés de telles différences.

Par exemple, j'ai signalé que les carbonates mixtes des différents phénols et d'éthyle, préparés à partir des chlorocarbonates phénoliques, avaient les mêmes constantes physiques que ceux qui avaient été obtenus par réaction inverse du chlorocarbonate d'éthyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$ sur les phénols. J'ai de même préparé un carbamate de phényle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{AzH}^2 \\ \diagdown \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$ par réaction de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$ sur AzH^3 ayant identiquement le même point de fusion que le carbamate de phényle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \diagdown \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ préparé par réaction inverse de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ sur le phénol.

3° Enfin la différence entre les réactions des chlorocarbonates et celles de COCl^2 n'est pas tellement grande qu'on ne puisse l'expliquer autrement que par la différence entre la nature des deux fonctions de COCl^2 . En effet, à part quelques réactions qui ne peuvent avoir lieu parce que le chlorocarbonate phénolique se décompose avant qu'elles se fassent, en général, le chlorocarbonate réagit comme COCl^2 , mais seulement avec une énergie moindre.

C. — Une autre dénégation de la symétrie de

COCl^2 semble se trouver dans la manière de se comporter des carbonates diphénoliques dérivés de ce chlorure, vis-à-vis des alcools et des alcoolates, car l'action de ces corps, quand elle donne des carbonates mixtes alcooliques phénoliques, semble s'adresser de préférence à une fonction plutôt qu'à l'autre.

Cette contradiction n'existe pas, puisque la formation des carbonates mixtes à partir des carbonates diphénoliques n'est qu'un cas particulier de la transformation des carbonates diphénoliques en carbonates dialcooliques. Ce n'est que dans des conditions ménagées, bien précises, dans lesquelles l'attaque se fait progressivement, que l'on obtient ainsi des carbonates mixtes ; dans des conditions plus violentes, on observe le remplacement simultané des deux fonctions phénoliques par deux fonctions alcooliques. De même, les bases azotées réagissant sur les carbonates diphénoliques ne donnent naissance aux carbamates que dans des conditions délicates ; en général, elles forment des carbodiamides.

De ces considérations il découle que l'oxychlorure de carbone peut être considéré comme un corps symétrique.

L'acide carbonique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, pour des raisons basées sur les données thermochimiques et sur l'harmonie de la classification, est en général classé parmi les acides alcools. Il est donc nécessaire d'indiquer que le chlorure de cet acide COCl^2 et les éthers neutres qui en dérivent ont des propriétés toutes spéciales, telles que

les deux fonctions de leur molécule se comportent de même dans un grand nombre de cas.

$\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{smallmatrix}$ est considéré comme le chlorure de formyle monochloré, et l'on explique l'identité entre les deux fonctions chlorures de ce corps, en supposant qu'elle est due aux réactions intramoléculaires entre les éléments du groupe COCl et le Cl substitué à l' H du chlorure de formyle.

Lorsque, comme dans les chlorocarbonates, une partie de ces relations est rompue par suite de la disparition du chlorure acide, la fonction chlorure qui reste prend des propriétés nouvelles, ce changement de propriétés se caractérisant par une diminution de l'énergie réactionnelle.

Cette manière d'interpréter les faits a l'avantage d'expliquer comment, dans le dédoublement du chlorocarbonate en COCl^2 et $\text{CO}(\text{OR})^2$, l'oxychlorure dégagé est identique à celui qui a donné naissance au chlorocarbonate, parce que les relations intramoléculaires primitives seraient renouées.

Elle explique aussi comment COCl^2 peut engendrer des dérivés à fonction complexe dont les échantillons préparés en suivant des ordres différents sont identiques, et des dérivés symétriques, par suite des réactions intramoléculaires entre les deux groupements. C'est du reste par la considération de ces relations hypothétiques entre les fonctions d'un corps, qu'on peut le mieux expliquer les propriétés singulières de l'acide phosphorique, qui présente de grandes analogies avec l'acide carbonique.

C'est à elle qu'on peut avoir recours pour interpréter les réactions de l'oxychlorure de phosphore, des chlorophosphates et phosphates phénoliques, que je vais comparer dans les chapitres suivants avec celles des dérivés correspondants de l'acide carbonique.

Enfin, c'est en supposant que les mêmes relations intramoléculaires n'existent pas dans les fonctions des dérivés de l'acide glycolique, homologue de l'acide carbonique, que l'on pourra expliquer les différences constatées entre les propriétés des éthers carboniques et chlorocarboniques et celles des éthers glycoliques et chloroglycoliques que je signalerai plus loin.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTHERS PHOSPHORIQUES

L'oxychlorure de phosphore PhOCl^3 réagit à chaud sur le phénol et donne naissance à un mélange des trois

éthers $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \text{---} \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$, $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \text{---} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$ et $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{---} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$

que l'on peut séparer facilement l'un de l'autre.

PRÉPARATION DES CHLOROPHOSPHATES DE PHÉNYLE

C'est à Jacobsen¹ que l'on doit la première description des deux chlorophosphates $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \text{---} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$ et

$\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \text{---} \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$. D'après cet auteur, quand on chauffe

une molécule de phénol et une de PhOCl^3 jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d' HCl , on obtient à la distilla-

¹ Jacobsen, *Deutsch. Chem. Ges.*, 1875, t. XIII, p. 1521.

tion du produit brut une portion passant de 200° à 300° qui, rectifiée, donne $\text{PhO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{OC}^5\text{H}^6 \end{cases}$ bouillant à 242°-243°, et une portion bouillant au-dessus de 300° qui renferme $\text{PhO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$ impur bouillant à 314°-316° sous 272^{mm}.

J'ai obtenu par ce procédé, avec de bons rendements, $\text{PhO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$ que j'ai rectifié dans le vide à 145°-147° sous 20^{mm}.

Pour préparer $\text{PhO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$, j'ai remarqué que cet éther est obtenu beaucoup plus pur par rectification dans le vide, car il se décompose partiellement à l'ébullition sous la pression ordinaire.

Ce chlorure bout sans altération à 202°-203° sous 18^{mm}.

J'ai dosé le Cl dans ce produit afin d'en vérifier la pureté.

Matière	0 ^{gr} 2931
Chlorure d'argent.	0 ^{gr} 1522
Soit en centièmes :	
Trouvé.	Cl. 12,85
Pour $\text{PhO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$ Calculé. . .	Cl. 13,18

PRÉPARATION DU PHOSPHATE NEUTRE DE PHÉNYLE

J'ai préparé $\text{PhO}(\text{OC}^6\text{H}_5)_3$ par le procédé de Schiaparelli¹, en chauffant au réfrigérant à reflux trois molécules de phénol bien sec et une de PhOCl_3 en présence d'un peu de chlorure de zinc fondu, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d' HCl . Le produit réactionnel, après lavage à l'eau sodique, se prend en masse ; recristallisé dans l'éther il fond à 75° .

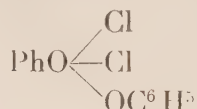
J'ai pu obtenir ce phosphate neutre de phényle assez bien cristallisé pour en faire l'étude minéralogique ; il appartient au système orthorhombique.

¹ Schiaparelli, *Gazzetta chimica italiana*, 1881, t. XI, p. 69.

CHAPITRE PREMIER

RÉACTION DES CHLOROPHOSPHATES PHÉNOLIQUES

I. RÉACTIONS DU CHLOROPHOSPHATE MONOPHÉNYLIQUE

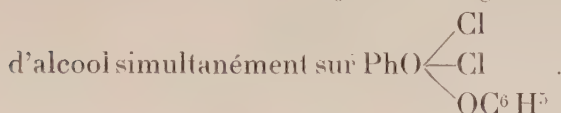


Le chlorophosphate monophénylique possède deux fonctions chlorures dont les réactions sur les alcools, les phénols et les bases m'ont permis d'étudier la nature et de la comparer avec celle des fonctions chlorures de PhOCl^3 , de COCl^2 et des chlorocarbonates phénoliques.

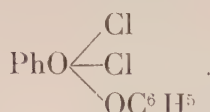
ACTION DE L'ALCOOL SUR LE CHLOROPHOSPHATE MONOPHÉNYLIQUE

J'ai étudié l'action sur une molécule de $\text{PhO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{cases}$
d'une molécule d'alcool éthylique et j'ai obtenu
 $\text{PhO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{cases}$, sur lequel j'ai fait réagir une deuxième

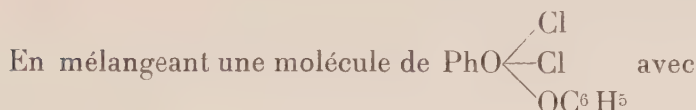
molécule d'alcool, enfin j'ai fait réagir deux molécules



A. Action d'une molécule d'alcool éthylique sur



(PRÉPARATION DU CHLOROPHOSPHATE MONOÉTHYLIQUE
MONOPHÉNYLIQUE)



une molécule d'alcool éthylique absolu, à la température du laboratoire, je remarquai que le chlorure se dissout dans l'alcool sans qu'il se fasse de réaction. Au bout de quelques minutes seulement, un dégagement de chaleur se produisit en même temps que HCl fut mis en liberté. Cette réaction, quoique s'effectuant spontanément, est bien moins énergique que celle d'une molécule d'alcool sur PhOCl^3 et il n'est pas besoin de refroidir. Une fois le dégagement d'HCl arrêté, je chassai l'excès d'HCl en faisant passer un courant de CO^2 sec dans le liquide chauffé au bain-marie. J'obtins ainsi un produit presque incolore, à odeur piquante, que j'essayai de distiller. Soit à la pression ordinaire dans un courant d'H, soit dans le vide sous 14^{mm} de pression, ce produit ne distille pas sans décomposition. Au-dessus

de 150° dans le vide, le liquide brunit, mousse et se décompose avec dégagement d'HCl.

J'ai dès lors analysé ce corps non rectifié, après l'avoir rapidement lavé à l'eau, qui ne l'attaque que très lentement à froid.

Analyse :

Matière	0 ^{gr.} 3228
Chlorure d'argent.	0 ^{gr.} 1966

Soit en centièmes :

Trouvé	Cl 15,07
Calculé pour $\text{PhO} \begin{array}{l} \swarrow \text{Cl} \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \searrow \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{array}$. . .	Cl 16,10

Ce produit brut n'est donc pas pur, et il est très probable qu'il contient un peu de l'éther $\text{PhO} \begin{array}{l} \swarrow \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \searrow \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{array}$.

Ne pouvant le purifier par distillation, je l'ai caractérisé par ses dérivés cristallisés, que je décrirai plus loin et qui établissent sa formule d'une façon indiscutable.

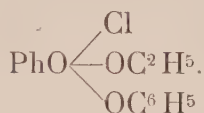
Cette propriété du chlorophosphate monoéthylique monophénylique de ne pas distiller dans le vide sans décomposition, est à rapprocher de la même propriété que

possède le chlorophosphate diéthylique $\text{PhO} \begin{array}{l} \swarrow \text{Cl} \\ \text{OC} \text{H}^5 \\ \searrow \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{array}$, qui, comme l'a signalé Wichelhaus¹, ne peut être rec-

¹ Wichelhaus, *Liebig's Annalen.*, Suppl. b^d. 1869, t. VI, p. 257.

tifié, tandis que nous voyons $\text{PhO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$ distiller sans altération.

B. Action d'une molécule d'alcool éthylique sur



Le chlorophosphate monoéthylique monophénylique (1 mol.) se dissout dans une molécule d'alcool éthylique à la température du laboratoire sans l'attaquer, et même après un jour de contact, il ne se produit aucun dégagement d'HCl, il ne se fait aucune réaction. Jusqu'ici, le chlorophosphate se comporte comme un chlorocarbonate ; mais si l'on chauffe la solution alcoolique, les résultats obtenus sont différents.

En effet, au bain-marie, vers 70°, l'HCl commence à se dégager ; la réaction s'achève à 80° et tout l'HCl est chassé par un courant de CO² sec. J'ai recueilli l'HCl dégagé et j'ai vu qu'il s'en produit une molécule.

Une fois la réaction achevée, j'ai distillé le produit dans le vide ; sous 20^{mm}, de 50 à 100°, il passe une portion incolore. Au-dessous de 100°, le liquide brunit, émet des vapeurs blanches et ne distille pas sans décomposition. La portion incolore 50 à 100° contient un peu de phénol et une huile moins dense que l'eau, insoluble dans l'eau sodique, bouillant à 70° sous 18 à 20^{mm} et à la pression ordinaire à 171°, contenant C et H, mais ni Ph, ni Cl, et présentant tous les caractères du *phénéthol* C⁶H⁵OC²H⁵.

Ce produit est analysé.

Matière	0 ^{gr} 3652
Acide carbonique	1 ^{gr} 0508
Eau	0 ^{gr} 2768

Soit en centièmes :

Trouvé.	{ C. 78,47
	{ H. 8,41
Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O	{ C. 78,68
	{ H. 8,19

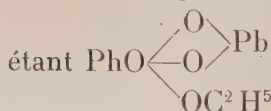
Densité à 0° : $d_0 = 0,9843$.

Cette réaction a dû étherifier l'acide phosphorique, puisqu'il s'est dégagé une molécule d'HCl, et l'éther formé s'est décomposé en donnant du phénéthol et un produit phosphoré de condensation qui ne distille pas sans décomposition, qui ne cristallise pas, et qui est soluble dans les solvants organiques ; j'ai reconnu que ce produit donne naissance, par action de l'eau, à l'acide



En effet, j'ai effectué à nouveau la réaction de l'alcool sur $\text{PhO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{cases}$, puis, au lieu de distiller le produit brut, je l'ai traité par l'eau. J'ai obtenu ainsi une huile bouillant à 70° sous 20^{mm} et caractérisée comme étant du phénéthol, ainsi qu'une solution aqueuse d'un acide que j'ai transformé en sel de plomb par action du sous-acétate de Pb.

Ce sel de plomb, purifié, a été caractérisé comme



Analyse :

Matière 0^{gr} 2722

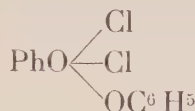
Sulfure de plomb 0^{gr} 1951

Soit en centièmes :

Trouvé Pb 62,10

Calculé pour $\text{C}^2 \text{H}^5 \text{O}^1 \text{Ph Pb}$. . . Pb 62,47

C. Action simultanée de deux molécules d'alcool sur



(PRÉPARATION DU PROSPHATE MIXTE MONOPHÉNYLIQUE
 DIÉTHYLIQUE)

Une molécule de $\text{PhO} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \diagdown \\ \diagdown \text{Cl} \diagup \end{array}$ se dissout dans deux

molécules d'alcool éthylique absolu, sans dégagement de chaleur ; la réaction ne commence qu'après quelques minutes de contact. Elle est spontanée et se produit avec un échauffement assez considérable, pendant que deux molécules d'HCl se dégagent.

Cette réaction simultanée de deux molécules d'alcool donne des résultats différents de ceux de l'action successive d'une première, puis d'une seconde molé-

cule d'alcool sur $\text{PhO} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \diagdown \\ \diagdown \text{Cl} \diagup \end{array}$
 $\text{OC}^6 \text{H}^5$

En effet, une fois qu'elle a été achevée, j'ai chassé l'excès d'HCl par un courant de CO^2 bien sec, puis j'ai distillé le liquide dans le vide. J'ai obtenu sous 20^{mm} une très faible quantité d'alcool non étherifié, puis entre 150 et 170° un produit liquide incolore contenant Ph, C et H et point de Cl, que l'analyse a caractérisé comme étant le *phosphate mixte monophénylique diéthylique*.

I. Matière	0 ^{gr} 3178
Acide carbonique	0 ^{gr} 6065
Eau	0 ^{gr} 1942
II. Matière	0 ^{gr} 3596
Pyrophosphate de magnésie	0 ^{gr} 1712
Soit en centièmes :	

Trouvé	}	C. 51,6
		H. 6,7
		Ph. 13,29
Calculé pour $\text{PhO} \begin{cases} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{cases}$. . .	}	C. 52,1
		H. 6,5
		Ph. 13,47

Cet éther est une huile incolore, bouillant à 200° - 230° sous 170^{mm} et à 148° - 155° sous 18^{mm} ; sa densité à 0° est $d_0 = 1,1487$. Indice de réfraction pour la raie D à $+16,1$: $n_D = 1,48457$.

D. Comparaison entre le phosphate mixte monophénylique diéthylique ainsi préparé et celui que

j'ai obtenu à partir de $\text{PhO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{cases}$.

J'ai tenu à comparer entre eux ces deux éthers, afin

de voir si les produits obtenus en attaquant les trois fonctions de PhO Cl^3 dans des ordres différents, sont identiques entre eux et, par suite, si ces trois fonctions sont identiques entre elles.

Pour cela, j'ai préparé le chlorophosphate diéthylique d'après les indications de Wichelhaus¹, puis je l'ai fait réagir sur le phénate de Na.

J'ai fait tomber goutte à goutte, dans deux molécules d'alcool absolu placé dans une cornue refroidie dans la glace, une molécule de PhO Cl^3 . J'ai effectué ce mélange très lentement, de façon qu'il n'y ait pas d'échauffement trop brusque.

Wichelhaus dit à ce propos que l'on peut aussi bien faire tomber l'alcool dans PhO Cl^3 que PhO Cl^3 dans l'alcool; j'ai remarqué qu'il est indispensable de faire tomber PhO Cl^3 dans l'alcool, sans quoi l'on n'obtient pas l'éther cherché, mais du $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$.

Une fois la réaction achevée, j'ai chassé l'HCl en excès par un courant de CO^2 très sec, en continuant à refroidir la cornue, puis, quand le dégagement d'HCl a cessé, en chauffant la cornue au bain-marie. J'ai alors distillé le contenu de la cornue dans un courant d'H.

Ayant éliminé tout ce qui passe au-dessous de 170 dans un courant d'H, j'ai obtenu un liquide peu coloré, à odeur piquante, qui ne peut être rectifié, car il ne distille pas sans décomposition, même dans le vide. Wichelhaus dit qu'on peut considérer ce corps comme

étant $\text{PhO} \begin{array}{l} \swarrow \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \searrow \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array}$, car il l'a transformé en sel de

¹ Wichelhaus, *loc. cit.*

plomb $\left(\text{PhO} \begin{array}{l} \swarrow \text{O} \text{ —} \\ \searrow \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \searrow \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array} \right)^2 \text{Pb}$ qu'il a analysé.

Ce produit contient toujours un peu de phosphate triéthylique, dont la formation accompagne celle des chlorophosphates.

Une analyse de ce produit non rectifiable m'a donné :

Matière 0^{gr} 4461

Chlorure d'argent. 0^{gr} 3467

Soit en centièmes :

Trouvé Cl 19,23.

Calculé pour $\text{PhO} \begin{array}{l} \swarrow \text{Cl} \\ \searrow \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \searrow \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array}$. . . Cl 20,52.

Ce produit est insoluble dans l'eau et ne s'y décompose que très lentement à froid, plus rapidement à 100°.

J'ai alors chauffé le chlorophosphate diéthylique et le phénol au bain d'huile. La réaction ne commença qu'à 150° et il se fit un dégagement d'HCl; quand celui-ci fut achevé, j'obtins un liquide que j'essayai de distiller dans le vide. Sous 20^{mm}, il passa un produit incolore de 50° à 100°, et au-dessus de 100° le liquide se décomposa. La portion 50°-100° était composée d'un peu de chlorophosphate d'éthyle entraîné, de phénol et surtout d'un liquide incolore bouillant à 69° sous 18^{mm}, présentant tous les caractères du phénéthol, comme le montre l'analyse.

Matière 0^{gr} 2666.

sur¹ le phénol qui, d'après Fatianow¹, donne naissance à $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$. Pawlewski² a signalé qu'en faisant

réagir $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$ en présence de chlorure d'aluminium on obtenait de bons rendements en carbonate mixte $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$. J'ai essayé de faire réagir

$\text{PhO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$ sur le phénol en présence d'aluminium

et je n'ai pas obtenu davantage l'éther mixte cherché.

L'action d'une molécule de phénate alcalin sur une

molécule de $\text{PhO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$ m'a donné de meilleurs

résultats. J'ai fait tomber une molécule du chlorure très lentement sur une molécule de phénate de Na pur et sec, en ayant soin de refroidir et d'agiter le ballon dans lequel s'effectuait la réaction. J'obtins ainsi une masse pâteuse qui, lavée à l'eau, séchée et distillée, donna un corps huileux contenant Ph.C et H et pas de Cl. L'analyse l'a caractérisé comme étant le phosphate

mixte $\text{PhO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$.

Matière	0 ^{gr} 4112
Acide carbonique.	0 ^{gr} 7791
Eau	0 ^{gr} 2353

¹ Fatianow, *loc. cit.*

² Pawlewski, *loc. cit.*

Soit en centièmes :

Trouvé	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C. } 51,7 \\ \text{H. } 6,27 \end{array} \right.$
Calculé pour $\text{C}^{10} \text{H}^{15} \text{O}^4 \text{Ph}$. . .	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C. } 52,1 \\ \text{H. } 6,52 \end{array} \right.$

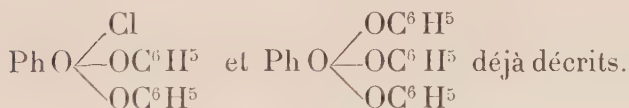
Ce corps bout à 149° - 155° sous 18^{mm}.

Densité à 0° : $d_s = 1,1498$.

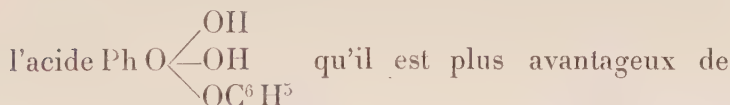
Indice de réfraction à $+16^{\circ}1$ pour la raie D :
 $n_D = 1,48491$.

Cet éther ainsi préparé a donc exactement les mêmes propriétés que celui qui est obtenu en éthérifiant les 3 fonctions chlorures de Ph OCl^3 dans un ordre différent.

L'action du phénol sur le chlorophosphate



L'action de l'eau sur ce chlorure donne naissance à



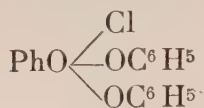
préparer à partir de l'acide phosphorique et du phénol (Belugou¹).

L'action des bases azotées étudiée par Stokes² donne des amides.

¹ Belugou, thèse. Ecole de pharmacie de Montpellier, 1898.

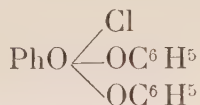
² Stokes, *American chemical journal*, 1893, t. XV. p. 201, et 1894, t. XXI, p. 126,

II. RÉACTIONS DU CHLOROPHOSPHATE DIPHÉNYLIQUE



Le chlorophosphate diphénylique possède une seule fonction chlorure, dont j'ai étudié les réactions afin de les comparer avec celles des chlorocarbonates phénoliques.

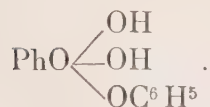
A. Action d'une molécule d'alcool sur



Comme les chlorocarbonates, le chlorophosphate est soluble dans l'alcool absolu, sans réaction à froid. Mais tandis qu'à chaud le chlorocarbonate est transformé en carbonate mixte $\text{CO} \begin{cases} \text{OC}^2\text{H}_5 \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{cases}$, le chlorophosphate ne

donne pas d'éther mixte $\text{PhO} \begin{cases} \text{OC}^2\text{H}_5 \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{cases}$, et il se produit

du phénéthol en même temps qu'un corps phosphoré se transformant sous l'action de l'eau en acide



J'ai chauffé une molécule d'alcool éthylique absolu

et une molécule de chlorophosphate diphénylique. Au-dessus de 70° , il se dégage HCl; le liquide réactionnel débarrassé d'HCl par un courant de CO^2 sec a été distillé dans le vide. Sous 22 millimètres, il a passé une huile à $70-71^{\circ}$; au-dessus de 100° , le produit qui restait a noirci, et s'est décomposé en ne donnant que des goudrons à odeur alliagée. La portion qui a distillé à 70° sous 22 millimètres présente tous les caractères du phénéthol. L'analyse a donné :

Matière	0 ^{gr} 2200
Acide carbonique	0 ^{gr} 6381
Eau	0 ^{gr} 1693

Soit en centièmes :

Trouvé.	{ C. 79,10
	{ H. 8,58
Calculé pour $\text{C}^8 \text{H}^{10} \text{O}$	{ C. 78,68
	{ H. 8,19

Au lieu de distiller, j'ai repris par l'eau le liquide résultant d'une nouvelle réaction et j'ai obtenu, après séparation du phénéthol, une solution aqueuse d'un acide que j'ai transformé en sel de plomb, caractérisé



Matière	0 ^{gr} 3834
Sulfure de plomb	0 ^{gr} 2399

Soit en centièmes :

Trouvé.	Pb 54,17
Calculé pour $\text{C}^6 \text{H}^5 \text{O}^4 \text{Ph Pb}$	Pb 54,54

De l'examen de l'action d'une molécule d'alcool sur

une molécule de $\text{Ph O} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{cases}$ et sur une molécule de

$\text{Ph O} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{cases}$, ainsi que d'une molécule de phénol sur

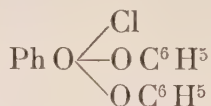
une molécule de $\text{Ph O} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{cases}$, il ressort que ces chlo-

rophosphates ont tous une fonction chlorure qui a des propriétés bien spéciales, différentes de celles des

fonctions chlorures de $\text{Ph O} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{cases}$ et de Ph O Cl^3

ainsi que de celles de $\text{CO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{cases}$.

B. Action d'une molécule d'éthylate de Na sur



PRÉPARATION DU PHOSPHATE MIXTE MONOÉTHYLIQUE-DIPHÉNYLIQUE

J'ai fait tomber goutte à goutte dans une molécule de chlorophosphate, la solution d'un atome de Na dans un excès d'alcool absolu.

Il s'est produit un dégagement de chaleur et il s'est formé un précipité de Na Cl. J'ai filtré la solution

alcoolique, puis j'ai évaporé l'alcool sous pression réduite. J'ai alors distillé dans le vide le produit liquide et j'ai obtenu un éther phosphorique, caractérisé

par l'analyse comme étant $\text{Ph O} \begin{cases} \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{cases}$ ou phosphate

mixte diphénylique-monoéthylique.

I. Matière	0 ^{gr} 2629
Acide carbonique	0 ^{gr} 5836
Eau	0 ^{gr} 1289
II. Matière	0 ^{gr} 3122
Pyrophosphate de magnésie. . . .	0 ^{gr} 1188

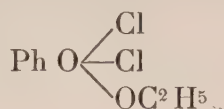
Soit en centièmes :

Trouvé	}	C. 60,49
		H. 5,44
		Ph. 10,62
Calculé pour $\text{C}^{14} \text{H}^{15} \text{O}^4 \text{Ph}$. . .	}	C. 60,43
		H. 5,37
		Ph. 11,15

Cet éther est une huile incolore bouillant à 240°-263° sous 60^{mm} et à 211°-221° sous 18^{mm} et ne bouillant pas sans décomposition à la pression ordinaire. Sa densité à 0° est $d_0 = 1,2113$.

Indice de réfraction pour la raie D à + 16° 1
 $n_D = 1,53108$.

C. Comparaison du phosphate monoéthylique-diphénylique ainsi préparé et de celui qui dérive de



J'ai préparé le chlorophosphate monoéthylique par la méthode de Wichelhaus, par réaction d'une molécule de PhO Cl^3 sur une molécule d'alcool. C'est un éther bouillant à 164° - 168° dans un courant d'H et à 88° sous 18^{mm} .

J'ai alors fait tomber goutte à goutte ce produit (1 mol.) sur deux molécules de $\text{C}^6\text{H}^5\text{O Na}$ pur et sec, placé dans un ballon refroidi dans la glace. La réaction très vive au début dégage beaucoup de chaleur, mais elle se calme bientôt et s'achève tranquillement. J'ai obtenu ainsi, avec de bons rendements, un corps huileux, bouillant à 211° - 221° sous 18^{mm} et contenant Ph. C. et H, mais pas de Cl.

L'analyse de ce produit rectifié a donné.

Matière	o ^{gr} 3090
Acide carbonique	o ^{gr} 6876
Eau	o ^{gr} 1518

Soit en centièmes :

Trouvé	{	C.	60,62
		H.	5,40
Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{15}\text{O Ph}$. . .	{	C.	60,43
		H.	5,57

La densité de ce corps à 0° est 1,2091, son indice de réfraction pour la raie D est à $+ 16^\circ$ 1. 1,53087.

Les deux phosphates mixtes monoéthyliques-diphényliques préparés en éthérifiant les trois fonctions de PhO Cl^3 suivant un ordre différent sont donc identiques entre eux.

L'action du phénol sur $\text{Ph O} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^3 \text{H}^5 \end{cases}$ est normale et donne naissance au phosphate triphénylique.

L'action de l'eau sur ce corps donne naissance à l'acide $\text{Ph O} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^3 \text{H}^5 \end{cases}$ signalé par Jacobsen¹ et par Rembold².

Enfin l'action des bases azotées sur ce chlorure, absolument analogue à celle des bases sur les chorocarbonates phénoliques donne naissance à des amides étudiées par Stokes³ et par Wallach⁴. Je n'insisterai pas davantage sur ces réactions.

III. RÉACTIONS DU CHLOROPHOSPHATE MONOÉTHYLIQUE-MONOPHÉNYLIQUE

Le chlorophosphate $\text{Ph O} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{cases}$ préparé comme je l'ai indiqué présente les réactions suivantes :

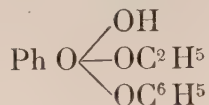
¹ Jacobsen, *loc. cit.*

² Rembold, *Zeitschrift*, 1866, p. 579.

³ Stokes, *loc. cit.*

⁴ Wallach Heymer, *loc. cit.*

A. Action de l'eau. Préparation de l'acide.

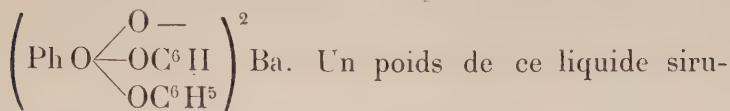


Ce chlorophosphate comme les chlorophosphates diéthylique et diphénylique et comme $\text{CO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$ est insoluble dans l'eau, qui est presque sans action sur lui à froid, au moins après un contact de durée inférieure à un jour. Mais chez tous ces chlorophosphates les propriétés sont néanmoins toujours celles des chlorures d'acides, bien qu'elles ne soient qu'atténuées.

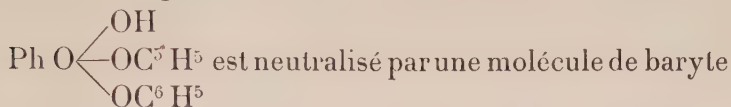
En effet, l'eau froide réagit sur $\text{Ph O} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$ après un contact de plusieurs semaines et finit par donner l'acide $\text{Ph O} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$.

A l'ébullition, en une demi-heure, l'eau dégage presque tout l'HCl et donne une solution aqueuse d'un acide. J'ai concentré cette solution dans le vide, puis je me suis assuré que le produit ne contenait plus ni Cl. ni HCl. J'ai finalement obtenu un liquide sirupeux incolore, qui est l'acide éthyle phényle phosphorique presque pur, dont j'ai étudié quelques sels afin d'en fixer la formule.

ETHYLE-PHÉNYLE PHOSPHATE DE BARYUM.



peux correspondant à deux molécules de



dissoute. Je remarque, une fois le mélange effectué, que la solution est neutre à la phtaléine du phénol. (*Nota.* La phtaléine peut être employée ici comme indicateur, car les travaux de MM. Imbert et Belugou¹ ont montré que les acides dialcoylphosphoriques sont monobasiques à la phtaléine.)

La solution aqueuse du sel de Ba, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer une poudre blanche formée de très petits cristaux microscopiques. Ce sel, soluble à chaud dans l'alcool à 93°, s'y dépose en poudre très fine par refroidissement lent, et est ainsi facilement purifié. Il cristallise sans eau de cristallisation, et contient Ph, C, H, et Ba.

Matière 0^{gr} 2955

Sulfate de baryte 0^{gr} 1271

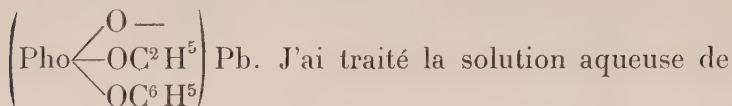
Soit en centièmes :

Trouvé. Ba 25,26

Calculé pour C¹⁶ H²⁰ O² Ba Ph². . Ba 25,41

¹ Belugou, *C. R.*, t. CXXVI, p. 1151 et 1575.

ETHYLE-PHÉNYLE PHOSPHATE DE PLOMB.



l'acide éthyle phényle phosphorique par du sous-lacétate de Pb jusqu'à cessation de précipité. Le précipité blanc grenu, lavé à l'eau où il est peu soluble, est dissous dans l'alcool à 93° bouillant, d'où il se dépose par refroidissement sous forme d'une masse gélatineuse qui, bien séchée, donne une poudre blanche formée de petits cristaux que je purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

L'analyse de ce corps contenant Ph, C, H et Pb donne

Matière 0^{gr} 6630

Sulfure de plomb 1. 0^{gr} 2640

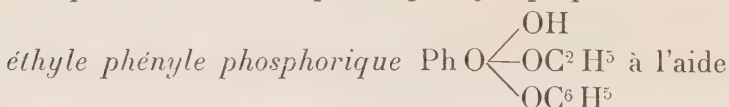
Soit en centièmes :

Trouvé Pb. 34,45

Calculé pour C¹⁶ H³⁰ O⁸ Ph² Pb. Pb. 33,97

Ce sel de plomb est encore préparé par action directe du sous-acétate de Pb sur le chlorophosphate.

A partir de ce sel de plomb pur, j'ai préparé l'acide



d'un courant d'H²S.

La solution de l'acide, privée d'H²S, a été concentrée avec précaution. J'ai obtenu ainsi un liquide sirupeux très hygroscopique, qui n'a pas cristallisé dans le vide au-dessus de SO⁴ H² et de Ph² O⁵.

Matière 0^{gr} 3618

Pyrophosphate de magnésie . . 0^{gr} 1920

Soit en centièmes :

Trouvé Ph. 14,81

Calculé pour $C^8 H^{14} O^4 Ph$. . . Ph. 15,34

ETHYLE-PHÉNYLE PHOSPHATE DE SODIUM. $PhO \begin{cases} O Na \\ OC^2 H^5 \\ OC^6 H^5 \end{cases}$.

Le sel de plomb est dissous dans l'eau tiède et précipité par $CO^3 Na^2$ jusqu'à cessation de précipité, ou bien la solution de l'acide est neutralisée avec de la soude. La solution aqueuse est alors concentrée dans le vide jusqu'à cristallisation.

Le sel de soude ainsi obtenu est extrêmement soluble dans l'eau et y cristallise difficilement. Pour le purifier, il vaut mieux le faire cristalliser dans l'alcool où les cristaux se forment très petits.

Matière $0^{gr} 4010$

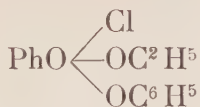
Pyrophosphate de magnésie. . . $0^{gr} 1973$

Soit en centièmes :

Trouvé. Ph. 13,70

Calculé pour $Ph C^8 H^{10} O^4 Na$. . Ph. 13,83

B. Action des bases azotées sur le chlorophosphate



Les bases azotées réagissent à froid sur ce chlorure en donnant des amides, ce qui montre que ce corps a bien toujours des propriétés de chlorure d'acide, tout comme





une molécule de chlorophosphate dans l'alcool absolu, qui est sans action à froid, et j'y verse de l'alcool ammoniacal ne contenant pas d'eau et titré de manière à ce que la quantité ajoutée contienne deux molécules d' AzH^3 . Il faut effectuer ce mélange en refroidissant et en agitant. Il se produit alors un précipité d' $\text{AzH}^4 \text{Cl}$ que je sépare par filtration; j'évapore ensuite une partie de l'alcool sous pression réduite et je laisse cristalliser dans le vide.

J'obtiens ainsi de petites écailles blanches très solubles dans les solvants organiques et insolubles dans l'eau et les acides, fusibles à 133° . L'analyse des cristaux obtenus dans le chloroforme a donné :

Matière	0 ^{gr.} 1996
Volume d'Az	11 ^{cm} 3
Pression	754 ^{mm} 2
Température	18 ^o

Soit en centièmes :

Trouvé	Az.	6.62
Calculé pour $\text{C}^8 \text{H}^{12} \text{O}^3 \text{Ph Az}$. .	Az.	6.96

Ces cristaux fondent à 133° , sans se décomposer ; ils ne perdent de l'Az qu'au-dessus de 200° .



J'ajoute à une molécule de chlorophosphate dissous

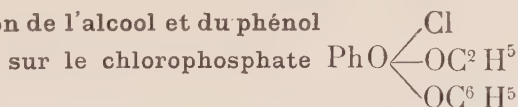
dans l'alcool absolu une molécule d'aniline dissoute dans l'alcool absolu ; un dégagement de chaleur se produit et il se forme un précipité d' $\text{Az H}^2 \text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{HCl}$, que je sépare par filtration. J'évapore ensuite une partie de l'alcool sous pression réduite et je laisse cristalliser. Les cristaux essorés sont recristallisés dans le chloroforme. L'amide ainsi préparée est soluble dans les solvants organiques, insoluble dans l'eau et les acides, et fond à 143° . L'analyse a donné :

Matière	0 ^{gr} 2855
Volume d'az.	11 ^{cmc} 8
Pression	756 ^{mm} 8
Température.	17 ^o

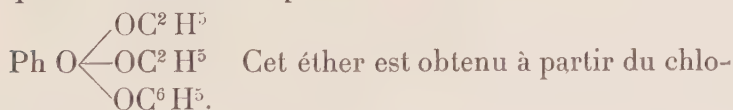
Soit en centièmes :

Trouvé	Az.	4,87
Calculé pour $\text{C}^{14} \text{H}^{16} \text{O}^3 \text{Ph Az.}$.	Az.	5,05

C. Action de l'alcool et du phénol



L'action de l'alcool sur ce chlorophosphate a déjà été signalée plus haut ; on a vu qu'elle est anormale et qu'elle ne donne pas naissance à l'éther mixte



rophosphate $\text{Ph O} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{cases}$ en faisant réagir sur une molécule de ce corps, une molécule d'éthylate de Na dissous dans un excès d'alcool absolu. Le phosphate mixte ainsi préparé est en tout identique à celui qui a déjà été décrit.

Le phénol ne donne pas avec $\text{Ph O} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{cases}$ de phosphate mixte, non plus qu'avec $\text{Ph O} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{cases}$

Le phénate de Na réagit sur ce chlorophosphate, comme sur tous les autres, en donnant naissance à un éther mixte.

On obtient ainsi le phosphate monoéthylrique-diphénylique $\text{Ph O} \begin{cases} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{cases}$. L'analyse de ce produit a donné :

Matière	0 ^{gr} 3605
Acide carbonique.	0 ^{gr} 7934
Eau	0 ^{gr} 1636

Soit en centièmes :

Trouvé.	{ C. 60,02
	{ H. 5,04
Calculé pour $\text{C}^{14} \text{H}^{14} \text{O}^4 \text{Ph}$	{ C. 60,43
	{ H. 5,57

Cet éther bout à 210° - 220° sous 18^{mm}; sa densité à 0° est $d_0 = 1,2087$; son indice de réfraction pour la raie D à $+16^{\circ}$ est $n_D = 1,53119$.

Il a donc des propriétés identiques à celles des deux phosphates monoéthyliques-diphényliques déjà décrits, bien que ceux-ci aient été préparés en éthérifiant les trois fonctions de Ph OCl^3 suivant un ordre différent.

CHAPITRE II

ACTION DES ALCOOLS ET DES ALCOOLATES SUR LE PHOSPHATE TRIPHÉNYLIQUE

J'ai signalé plus haut que les carbonates diphénoliques, sous l'action des alcools et des alcoolates, se transforment en carbonates mixtes alcooliques-phénoliques et en carbonates dialcooliques, j'ai voulu me rendre compte si le phosphate de phényle présentait des réactions analogues.

I. ACTION DES ALCOOLS SEULS

J'ai fait réagir sur $\text{Ph O (OC}^6\text{H}_5)^3$ les alcools dans les conditions où je les ai fait réagir sur $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$; j'ai constaté que le phénol était beaucoup plus difficilement saponifiable dans l'éther phosphorique que dans l'éther carbonique.

A. — Ainsi, j'ai chauffé 32^{gr} de phosphate de phényle avec 200^{gr} d'alcool pendant quarante-huit heures à la température d'ébullition de l'alcool, avec le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol absolu et je n'ai pas obtenu la plus petite quantité d'éther mixte, le phosphate phénylique est resté complètement inattaqué.

B. — J'ai chauffé également 32^{gr} de phosphate de phényle avec 200^{gr} d'alcool éthylique étendu à 85°, pendant quarante-huit heures à l'ébullition, et je n'ai pas observé de saponification de phénol.

C. — A 120°, en tube scellé, pendant douze heures, les alcools de condensation en carbone inférieure à C⁵ sont sans action sur le phosphate triphénylique.

D. — En chauffant à la température d'ébullition (122°), pendant deux jours, 200^{gr} d'alcool amylique ordinaire avec 32^{gr} de phosphate de phényle, j'ai obtenu une transformation de celui-ci en éther mixte.



tielle et correspondait à 21,48 o/o de la quantité théorique.

Le phosphate mixte diphénylique-monoamylique bout à 235°-240° sous 20^{mm} : l'analyse a donné :

Matière	0 ^{gr} 2818
Acide carbonique	0 ^{gr} 6628
Eau.	0 ^{gr} 1587

Soit en centièmes :

Trouvé	} C. 64, 14 H. 3, 3
Calculé pour C ¹⁷ H ²¹ O ⁴ Ph	
	} C. 63, 75 H. 6, 56

Cet éther est un liquide incolore.

Densité à 0° : $d_0 = 1,1908$.

Indice de réfraction pour la raie D à + 16°1 :

$$n_D = 1,50221.$$

L'examen de ces constantes montre que leur valeur

est plus faible que pour l'éther Ph O $\begin{cases} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$; donc

pour les phosphates mixtes comme pour les carbonates mixtes dérivés d'un même phénol, la densité à 0° et l'indice de réfraction à + 16° vont en diminuant quand le poids moléculaire de l'alcool éthérifié augmente.

II. Action des solutions alcooliques des bases azotées.

Les solutions alcooliques des bases organiques transforment les carbonates phénoliques en éthers mixtes, beaucoup plus rapidement que ne le font les alcools ; il n'en est pas ainsi en général pour leur réaction sur le phosphate de phényle, sur lequel elles ne semblent pas mieux réagir que les alcools seuls.

Ainsi, en présence de deux molécules d'aniline, de pyridine, de quinoléine ou d'urée, les alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique ne transforment pas à leur température d'ébullition le phosphate de phényle en éther mixte. L'alcool amylique seul, en présence de

ces bases, donne du phosphate mixte Ph O $\begin{cases} \text{OC}^5\text{H}^{11} \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$

signalé plus haut, avec des rendements un peu meilleurs que ceux donnés par l'emploi de l'alcool seul (38 o/o).

La seule base que j'ai expérimentée, qui forme un alcoolate assez énergique pour donner un éther mixte avec les premiers alcools de la série grasse, est la *dimé-*

thylpipérazine $\text{HAz} \begin{array}{c} \text{H}^3\text{C} - \text{HC} \quad \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \quad \text{CH} - \text{CH}^3 \end{array} \text{AzH}$, base qui réagit avec

beaucoup d'énergie sur les carbonates phénoliques.

Avec l'alcool éthylique à l'ébullition, il se fait en présence de diméthylpyppérazine en solution aqueuse à 50 o/o, du phosphate mixte monoéthylique-diphény-

lique $\text{Ph O} \begin{array}{l} \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{array}$. Cette réaction doit être effectuée

avec précaution et l'on ne doit pas chauffer plus de trois heures ni employer plus de deux molécules de base pour une de phosphate.

L'éther ainsi obtenu bout à 211°, 220° sous 18^{mm}; sa densité à 0° est 1,2048. Son indice de réfraction à + 15° est 1,53115 pour la raie D.

Il est absolument identique aux éthers monoéthyliques-diphényliques préparés à partir des chlorophosphates.

En chauffant plus de trois heures ou en employant plus de deux molécules de base pour une de phosphate, on n'obtient pas de phosphate di ou triéthylique, mais il se fait une saponification complète avec formation de phosphate et de phénate de diméthyl pipérazine.

II. ACTION DES ALCOOLATES ALCALINS

En me plaçant dans les conditions où les alcoolates alcalins transforment les carbonates phénoliques en carbonates mixtes, j'ai pu facilement transformer le phosphate triphénylique en éthers mixtes.

A. Préparation du phosphate mixte mono-éthylrique-diphénylique. — Je dissous une molécule de phosphate de phényle dans un mélange d'alcool et d'éther anhydre, puis j'y fais tomber lentement, par petites portions, la solution dans un excès d'alcool absolu d'un atome de Na.

J'obtiens ainsi un faible dégagement de chaleur et une solution que je concentre sous pression réduite. Le liquide restant est alors traité par l'eau qui dissout du phénate de Na, et il se précipite une huile légèrement jaune que je lave bien, puis sèche et distille dans le vide.

J'obtiens ainsi un liquide bouillant à 210° - 220° sous 17 à 18^{mm}.

L'analyse a donné :

Matière	0 ^{gr} 2871
Acide carbonique	0 ^{gr} 6343
Eau	0 ^{gr} 1502

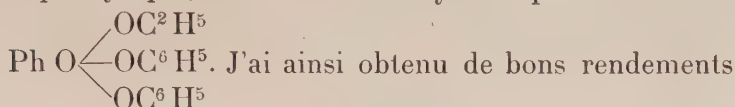
Soit en centièmes :

Trouvé	{ C. 60,25
	{ H. 5,80
Calculé pour $C^{14}H^{15}O^4Ph$. .	{ C. 60,43
	{ H. 5,57

La densité à 0° est 1,2085 pour cet éther, qui est identique aux phosphates monoéthylriques-diphényliques déjà décrits.

B. Préparation du phosphate mixte diéthylrique-monophénylique. — J'ai opéré comme pour préparer l'éther précédent, mais j'ai employé deux

molécules d'éthylate de Na pour une de phosphate triphénylique, ou une d'éthylate pour une de



en phosphate mixte diéthylique-monophénylique, bouillant à 150°-155° sous 18^{mm}.

L'analyse a donné :

Matière	0 ^{gr} 2709
Acide carbonique	0 ^{gr} 5327
Eau	0 ^{gr} 1674

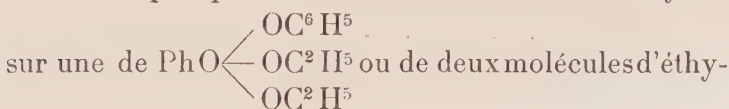
Soit en centièmes :

Trouvé	{	C. 52,4
		H. 6,8
Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁵ O ⁴ Ph . . .	{	C. 52,1
		H. 6,5

La densité à 0° est 1,1514 pour cet éther, qui est identique à celui que j'ai obtenu à partir des chlorophosphates.

C. Préparation du phosphate triéthylique. —

J'ai remarqué que l'action d'une molécule d'éthylate



qu'elle ne donnait pas naissance à du phosphate triéthylique comme je le décrirai plus loin, et que je n'ob-

tenais pas davantage du phosphate triéthylique en faisant réagir trois molécules d'éthylate, l'une après l'autre, sur le phosphate triphénylique.

Dès lors pour transformer $\text{Ph O (OC}^6\text{H}^5)^3$ en $\text{Ph O (OC}^2\text{H}^5)^3$, j'ai fait en sorte de faire réagir les trois molécules d'éthylate simultanément sur le phosphate.

Je dissous une molécule de $\text{PhO (OC}^6\text{H}^5)^3$ dans l'éther rigoureusement absolu, puis je fais tomber brusquement dans cette solution trois molécules d'éthylate sec et j'agite pour que la réaction se fasse rapidement ; j'observe alors un dégagement de chaleur assez considérable. Je ne reprends pas par l'eau, qui, comme on le sait¹, décompose $\text{PhO (OC}^2\text{H}^5)^3$; mais je filtre pour séparer le précipité de phénate de Na insoluble dans l'éther et je distille la solution dans le vide. J'obtiens alors un liquide que je rectifie. Sous 20^{mm}, il passe à 70° une très petite quantité d'un liquide reconnu pour être du phénéthol, et à 118°-120° un liquide incolore caractérisé comme étant du phosphate triéthylique.

Matière 0^{gr}2543

Pyrophosphate de magnésie. . . 0^{gr}1526

Soit en centièmes :

Trouvé Ph. 16,76

Calculé pour $\text{Ph O}^4\text{C}^6\text{H}^{15}$. . . Ph. 17,03

D. Action d'une molécule d'éthylate de Na sur le phosphate diéthylique-monophénylique.

— De même que l'action d'une molécule d'alcool sur

¹ Wichelhaus, *loc. cit.*

PhO $\begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$ est anormale et n'est pas la même que l'action de l'alcool sur les fonctions chlorures de PhO $\begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$ ou de PhO Cl³, l'action d'une molécule d'éthylate de Na sur PhO $\begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{cases}$ est différente

de l'action de l'éthylate sur PhO $\begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{cases}$ et sur PhO (OC⁶H⁵)³. Dans ces deux cas, la réaction semble tout d'abord se passer d'une façon régulière, cependant on n'obtient pas l'éther mixte cherché, mais bien du phénéthol et un produit phosphoré qui ne peut être purifié par distillation et qui, sous l'action de l'eau, donne un acide monoalcoylphosphorique.

Je fais tomber lentement une molécule d'éthylate de Na dissous dans un excès d'alcool absolu, dans une solution éthéroalcoolique d'une molécule de phosphate de phényle, la réaction s'effectue avec un très faible dégagement de chaleur. Je laisse alors évaporer l'éther et l'alcool dans le vide, je reprends le résidu par l'éther absolu qui laisse le phénate de Na, j'évapore à nouveau l'éther et le peu d'alcool qui a pu rester, afin de priver le liquide, que je redissois à nouveau dans l'éther absolu, de tout le phénate de Na (ce dont je m'assure). Je distille alors une portion de cette solution éthérée dans le vide. Sous 20^{mm}, il passe à 69°-70° un liquide incolore non phosphoré ayant tous les caractères du phénéthol. C⁶H⁵OC²H⁵.

Matière	0 ^{gr} 2210
Acide carbonique	0 ^{gr} 6372
Eau	0 ^{gr} 1538

Soit en centièmes :

Trouvé	{ C. 78,63 H. 7,73
Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O.	{ C. 78,68 H. 8,19

Au-dessus de cette température, le liquide qui a déjà bruni, mousse et se décompose complètement en émettant des vapeurs alliées.

La seconde portion de la solution éthérée est privée d'éther par évaporation dans le vide et traitée par l'eau. Je recueille encore du phénéthol qui, ajouté à celui qui a été retiré par distillation, donne à peu près une molécule de C⁵ H⁵ OC² H⁵ pour une de phosphate mis en réaction. Quant à l'eau, elle contient un acide alcoyl-phosphorique que j'ai transformé en sel de plomb et que

j'ai ainsi caractérisé comme étant $\text{Ph O} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{matrix}$.

L'analyse du sel de plomb a donné :

Matière	0 ^{gr} 4071
Sulfure de plomb	0 ^{gr} 2916

Soit en centièmes :

Trouvé	Pb. 62,03
------------------	-----------

Calculé pour $\text{Ph O} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagdown \text{O C}^2 \text{H}^5 \end{matrix} \text{Pb.}$. . Pb. 62,47

Cette réaction, ainsi que celles que j'ai signalées à propos des chlorophosphates, montre bien que lorsque dans un éther phosphorique, ainsi que dans PhOCl^3 , on remplace deux des trois fonctions semblables par deux nouvelles fonctions, la fonction qui n'a pas été remplacée a des *propriétés toutes spéciales*, différentes de celles des deux fonctions qui ont été remplacées, ainsi que de celles qu'elle avait avant ce remplacement.

TROISIÈME PARTIE

ÉTHERS GLYCOLIQUES

Le chlorure d'acétyle monochloré $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{COCl} \end{array}$ contient une fonction chlorure d'alcool et une fonction chlorure d'acide, il correspond à l'acide glycolique $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OH} \\ | \\ \text{CO OH} \end{array}$.

Ce chlorure peut, théoriquement, donner naissance à trois séries d'éthers¹ : des éthers à fonction complexe, les uns éthers-oxydes et chlorures d'acide $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OR} \\ | \\ \text{COCl} \end{array}$, les autres éthers-sels et chlorures alcoo-

liques $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{COOR} \end{array}$ et enfin des éthers neutres, éthers-oxydes et éthers-sels $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OR} \\ | \\ \text{COO R} \end{array}$.

Je me suis occupé des deux derniers groupes de ces éthers, car ils m'ont semblé devoir posséder des propriétés méritant d'être comparées avec celles des chlorocarbonates et carbonates.

¹ On appelle les premiers : éthers oxyacétiques,
 — les seconds : éthers chloracétiques,
 — les troisièmes : éthers glycoliques neutres.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU CHLORACÉTATE DE PHÉNYLE ET DU GLYCOLATE DIPHÉNYLIQUE

A. Le chloracétate de phényle $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6 \text{H}^5 \end{array}$ a été découvert par Prévost en 1870 ¹. Cet auteur l'a préparé en chauffant au réfrigérant ascendant une molécule de phénol et de chlorure d'acétyle monochloré (1 molécule). Le produit de la réaction cristallisait en aiguilles fusibles à 40°2. Ces aiguilles étaient insolubles dans l'eau et la soude, solubles dans les solvants organiques : elles avaient une odeur phénolique. Nencki ² a également obtenu ce chloracétate de phényle fusible à 44° en éthérifiant par le phénol l'acide chloracétique $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{Cl} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ en présence de PhOCl^3 .

Prévost a de plus étudié l'action à 130° en tube scellé de l'alcool ammoniacal sur ce corps, et ses résultats à ce sujet sont complètement différents des miens.

C'est, à ce que je crois, tout ce qui a été dit de cet éther.

¹ Prévost, *Journal f. prakt. Chem.* (2^e série), t. IV, 1870, p. 379.

² Nencki, *Journal de la Soc. chim. russe*, t. XXV, p. 121.

Reprenant les expériences de Prévost, j'ai préparé en chauffant une molécule de phénol et une de $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{COCl} \end{matrix}$ au réfrigérant ascendant, un produit cristallisé fondant à 45° et absolument identique à celui qu'a décrit Nencki.

Cet éther m'a paru assez peu stable, il se conserve quelque temps seulement à l'abri de l'humidité; exposé à l'air, il se saponifie peu à peu en donnant du phénol et de l'acide monochloracétique. Cette instabilité ne tient donc pas, comme celle des chlorocarbonates phénoliques, à un dédoublement de la molécule, mais simplement à ce que le phénol est faiblement éthérifié par l'acide chloracétique.

B. Action de deux molécules de phénol sur le chlorure d'acétyle monochloré. Le chloracétate de phényle ne réagit pas sur le phénol même à 250° en tube scellé. Or j'ai signalé que le chlorocarbonate de phényle $\text{CO} \begin{matrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}_5 \end{matrix}$ est aussi sans action sur le phénol au-dessous de la température à laquelle il se décompose (180°), cependant on peut obtenir du carbonate diphénolique $\text{CO} \begin{matrix} \diagup \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}_5 \end{matrix}$ en chauffant deux molécules de phénol en tube scellé avec une molécule de COCl^2 dont les deux fonctions chlorures semblent ici se comporter de même. Je me suis demandé si en faisant réagir en même temps deux molécules de phénol sur $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{COCl} \end{matrix}$ je n'obtiendrais pas une réaction analogue avec formation d'un éther neutre.

J'ai donc chauffé deux molécules de phénol avec une molécule de $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{Cl} \\ | \\ \text{COCl} \end{array}$, soit au réfrigérant ascendant avec ou sans chlorure d'aluminium, soit en tube scellé à 200° et à 250°. Le produit était purifié soit par lavage à l'eau sodique et cristallisation dans le benzène, soit par distillation dans le vide, puis cristallisation. Je n'ai jamais obtenu qu'un seul produit provenant de l'éthérification d'une seule molécule de phénol, produit contenant encore du Cl, ayant toutes les propriétés du chloracétate de phényle fusible à 44°-45°.

Matière	0 ^{gr} 2735
Chlorure d'argent	0 ^{gr} 2334

Soit en centièmes :

Trouvé	Cl. 21,11
Calculé pour C ⁸ H ⁷ O ² Cl	Cl. 20,82

Cette réaction montre donc bien que, même dans un corps qui contient aussi une fonction chlorure d'acide, la fonction chlorure d'alcool garde son individualité.

C. Action du phénate de Na sur le chloracétate de phényle. — Tandis que les chlorocarbonates et chlorophosphates que j'ai étudiés réagissent énergiquement sur les phénates alcalins, le chloracétate de phényle est absolument sans action, à la température ordinaire, sur le phénate de Na pur et sec ; il ne réagit sur ce corps que vers 130°. Il donne alors naissance dans cette réaction à chaud au *glycolate diphény-*

lique $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ | \\ \text{CO OC}^6 \text{H}^5 \end{array}$ ou phénoxyacétate de benzénol, non encore décrit jusqu'ici.

PRÉPARATION DU GLYCOLATE DIPHÉNYLIQUE. — Je mélange avec soin une molécule de phénate de Na, pur et bien sec, avec une molécule de $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{Cl} \\ | \\ \text{CO OC}^6 \text{H}^5 \end{array}$ fondu, jusqu'à obtention d'une pâte bien homogène. Je chauffe alors progressivement le mélange au bain d'huile ; jusqu'à 127°-128°, il n'y a aucun changement ; à cette température, une réaction brusque se produit, s'accompagnant de la formation de produits goudronneux.

Le liquide brun qui résulte de cette réaction est alors lavé à l'eau, qui entraîne Na Cl et la petite quantité de phénate qui a pu rester inattaqué, puis il est bien séché et enfin distillé dans le vide.

Sous 25^{mm}, il passe alors à 87° un peu de phénol, puis à 180°-185° il passe un produit incolore qui cristallise par refroidissement.

Les cristaux solubles dans les dissolvants organiques seulement, sont recristallisés dans le benzène. Ils ne contiennent pas de Cl et l'analyse les caractérise comme

étant $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ | \\ \text{CO OC}^6 \text{H}^5 \end{array}$.

Matière	0 ^{gr} 2482
Acide carbonique.	0 ^{gr} 6655
Eau	0 ^{gr} 1144

Soit en centièmes.

Trouvé	{ C. 73, 2
	{ H. 5, 12

Calculé pour $C^{14}H^{12}O^3$ $\left\{ \begin{array}{l} C. 73, 6 \\ H. 5,26 \end{array} \right.$

Le glycolate neutre de phényle a été préparé par ce procédé avec des rendements de 60 % environ.

Cet éther ne peut pas être obtenu par action du phénate de Na à froid sur $\begin{array}{c} CH^2 Cl \\ | \\ CO Cl \end{array}$, car cette action quoique très violente et s'accompagnant de la formation de beaucoup de goudrons qui diminuent les rendements ne donne que du chloracétate de phényle $\begin{array}{c} CH^2 Cl \\ | \\ CO OC^6 H^5 \end{array}$ qui est un intermédiaire par lequel il est nécessaire de passer.

C'est un corps cristallisé en fines aiguilles incolores à odeur aromatique très faible, fondant à 58° en un liquide incolore bouillant à 178°-180° sous 20^{mm}.

Il cristallise bien dans le chloroforme ou dans un mélange d'alcool et d'éther en petits prismes *orthorhombiques* dont j'ai étudié les propriétés cristallographiques.

Par évaporation lente de sa solution dans un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther absolu ou dans le chloroforme, on obtient le glycolate diphénylique en petits prismes mesurables, mais qu'il m'a été impossible de grossir.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

Ces petits prismes incolores bien transparents sont un peu allongés, ils ont 1^{mm} de large sur 3 ou 4 de long ; ils sont conformes au dessin ci-joint.

CHAPITRE II

RÉACTIONS DU CHLORACÉTATE DE PHÉNYLE

1° Action des alcools. — On sait que les alcools sont sans action sur les chlorures alcooliques, et il est facile de prévoir qu'ils ne doivent pas dégager d'HCl quand on les chauffe avec $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ | \\ \text{CO OC}^6 \text{ H}^5 \end{array}$: ils ne peuvent donc donner ainsi d'éthers mixtes comme ils le font avec les chlorocarbonates et les dichlorophosphates.

J'ai chauffé une molécule de chloracétate de phényle en tube scellé à 130°, avec de l'alcool absolu pendant une demi-heure et j'ai remarqué qu'il s'était passé une réaction. En effet, en évaporant l'alcool, je n'ai plus retrouvé de chloracétate de phényle, et si de l'HCl n'a pas été dégagé, du phénol a été mis en liberté.

J'ai distillé le produit de la réaction et j'ai obtenu un certain poids de phénol, qui indique que tout le chloracétate de phényle a été décomposé. A une température de 44° sous 20^{mm}, il a en outre passé un produit liquide bouillant à 141° sous la pression ordinaire, après rectification, et caractérisé par l'analyse comme

étant du chloracétate d'éthyle $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ | \\ \text{CO OC}^2 \text{ H}^5 \end{array}$.

Matière	0 ^{gr} 3125
Chlorure d'argent.	0 ^{gr} 3598

Soit en centièmes :

Trouvé	Cl. 28,45
Calculé pour C ⁴ H ⁵ O ² Cl.	Cl. 28,98

Cet éther a été produit en quantité correspondant à la réaction :



Sa formation ressemble à celle du carbonate mixte $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{array}$ à partir de $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{array}$, mais elle est beaucoup plus rapide et plus énergiquement effectuée que celle-ci. De plus, elle se produit encore très rapidement à la température d'ébullition de l'alcool. En effet le poids de phénol saponifié m'a montré qu'elle était complète au bout d'une demi-heure de chauffe au réfrigérant ascendant.

Il s'ensuit donc que si la fonction chlorure alcoolique offre une résistance plus grande, à l'action de l'alcool, que celle des fonctions chlorures des chloro-carbonates et chloro-phosphates, la fonction éther phénolique de $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^5 \text{H}^5 \end{array}$ est beaucoup moins résistante à cette action que la même fonction dans les éthers carboniques et phosphoriques.

2^o Action des alcoolates alcalins. — L'éthylate de Na sec ou en solution alcoolique réagit avec un

violent dégagement de chaleur sur le chloracétate de phényle, mais sans formation de Na Cl. La fonction chlorure reste inattaquée, il se fait seulement du phénate de Na et un produit liquide bouillant à 141°-143° sous la pression ordinaire et présentant tous les caractères du chloracétate d'éthyle $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{ Cl} \\ | \\ \text{COOC}^2 \text{H}^5 \end{array}$.

On sait du reste que l'éthylate de Na sec ne réagit sur le chloracétate d'éthyle pour donner du glycolate diéthylique $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{ OC}^2 \text{H}^5 \\ | \\ \text{CO OC}^2 \text{H}^5 \end{array}$ qu'à 125°-130°.

Il est donc impossible, par action de l'alcool ou de l'alcoolate sur $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{ Cl} \\ | \\ \text{CO OC}^6 \text{H}^5 \end{array}$, d'obtenir l'éther mixte $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{ OC}^2 \text{H}^5 \\ | \\ \text{CO OC}^6 \text{H}^5 \end{array}$, puisque la première action de l'alcool est de saponifier le phénol.

3° Action des bases azotées sur le chloracétate de phényle. — D'après ce que je viens de dire, si l'on veut étudier cette action, il est important d'éviter d'opérer en solution alcoolique. L'action des bases produisant en général un dégagement de chaleur, ou s'effectuant à chaud, si l'on opérait en présence d'alcool, puisque le chloracétate de phényle se transforme en chloracétate d'éthyle assez facilement, on ferait l'étude de l'action des bases sur $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{ Cl} \\ | \\ \text{CO OC}^2 \text{H}^5 \end{array}$ ce qui n'est pas le but que l'on se propose. Il est donc nécessaire d'opérer soit en solution dans un milieu inactif, soit sans dissolvant.

A. ACTION DE L'Az H³. — L'action d'un courant d'Az H³ bien sec passant dans $\begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \text{ Cl} \\ | \\ \text{CO OC}^6 \text{ H}^5 \end{smallmatrix}$ fondu est extrêmement violente ; il se fait des goudrons et aucun produit défini ne peut être retiré.

J'ai fait passer un courant d'Az H³ dans une solution à 20 o/o de $\begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \text{ Cl} \\ | \\ \text{CO OC}^6 \text{ H}^5 \end{smallmatrix}$ dans l'éther, et j'ai obtenu, en évaporant la solution éthérée, des cristaux qui se décomposent par l'eau en C⁶ H⁵ OH et Az H³ et qui présentent tous les caractères du phénate d'Az H³ bien connu, et aussi des cristaux incolores contenant du Cl et de l'Az et caractérisés comme étant de la *monochloracétamide*, $\begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \text{ Cl} \\ | \\ \text{CO Az H}^2 \end{smallmatrix}$. L'analyse a donné pour ce corps fondant à 117° :

Matière	0 ^{gr} 2256
Volume d'Az	28 ^{cmc} 6
Pression.	748 ^{mm}
Température.	18°

Soit en centièmes :

Trouvé	Az. 14,6
Calculé pour C ² H ⁴ O Cl Az . . .	Az. 14,9

Cette réaction suffit à montrer que l'action d'Az H³ sur $\begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \text{ Cl} \\ | \\ \text{CO OC}^6 \text{ H}^5 \end{smallmatrix}$ commence par déplacer le phénol avant de réagir sur le chlorure alcoolique.

J'ai également chauffé doucement, jusqu'à la température d'ébullition de l'alcool, du chloracétate de phényle avec de l'alcool ammoniacal, et j'ai obtenu une

réaction analogue : le chloracétate est transformé en chloracétamide fondant à 117°, et donnant à l'analyse :

Matière	0 ^{gr} 3372
Volume d'Az	42 ^{cmc} 39
Pression	749 ^{mm} 8
Température.	19°

Soit en centièmes :

Trouvé.	Az 14,51
Calculé pour C ² H ⁴ OCl Az . .	Az 14,9

Or Prévost¹ prétend avoir obtenu des résultats absolument différents de ceux-ci. Il dit avoir préparé

$\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{AzH}^2 \\ | \\ \text{COO C}^6\text{H}^5 \end{array}$ ou *glycolate de phényle* en faisant réagir

sur $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{COO C}^6\text{H}^5 \end{array}$, l'AzH³ alcoolique en tube scellé à 140°.

Il a obtenu à l'ouverture du tube des cristaux peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'eau. Il les a dissous dans l'eau, puis fait digérer avec de l'hydrate

¹ Prévost, *Journ. prakt. Chem.* (2^e série), t. IV, 1870, p. 379 :

« Wird die Verbindung $\begin{pmatrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{COO C}^6\text{H}^5 \end{pmatrix}$ mit alkoholischer Lösung von AzH³ in einem hermetisch geschlossenen Rohr auf 140° C. erhitzt, so setzt sich daraus beim nachherigen Erkalten eine reichliche Menge von Krystallen ab. Ich habe dieselben in Wasser gelöst, und eine Zeit lang mit Bleioxydhydrat digerirt, hierauf aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Blei mit Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Die so gewonnenen Krystalle sind amidoessigsäures Phenol : C⁶H⁵O — (C²H², H²N, O), Das amidoessigsäure Phenol krystallisirt in weissen Nadeln, reagirt schwach sauer, ist löslich in Wasser, beinahe unlöslich in Alkohol und Aether. »

d'oxyde de plomb pour les séparer d' AzH^4Cl formé, enfin il a précipité l'excès de Pb par SO^4H^2 ; puis par évaporation de la solution aqueuse, il a obtenu des cristaux que l'analyse a caractérisés comme étant CH^2AzH^2
 $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{AzH}^2 \\ | \\ \text{COO C}^6\text{H}^5 \end{array}$. Une telle préparation me paraît impossible pour les raisons suivantes :

1° Les expériences que j'ai faites m'ont prouvé que l' AzH^3 agit sur la fonction éther phénolique, avant de réagir sur la fonction chlorure.

2° L'alcool transforme très rapidement, à cette température de 140° , le chloracétate de phényle en chloracétate d'éthyle, lequel est lui-même transformé à froid par l' AzH^3 en chloracétamide¹.

3° Enfin le corps décrit par Prévost semble avoir des propriétés incompatibles avec ce que l'on sait des glycolates. Curtius² est, en effet, arrivé par un procédé différent à préparer le glycolate d'éthyle $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{AzH}^2 \\ | \\ \text{COO C}^2\text{H}^5 \end{array}$; il dit que ce corps est complètement instable en présence de l'eau, et qu'il a des propriétés basiques. Or Prévost dit avoir obtenu le glycolate de phényle cristallisé après une digestion dans l'eau avec de l'hydrate d'oxyde de plomb, puis addition d' SO^4H^2 , enfin, d'après lui, le corps obtenu réagirait faiblement comme acide. Il y a là évidemment une contradiction très apparente. Je

¹ E. Willm, *Annales de Chimie et de Physique* (3^e série), t. XLIX, 1857, p. 97 et *Liebig's Annalen*, t. CII, 1857, p. 110.

² Curtius et Göbel, *Journ. prakt. Chem.* (2^e série), t. XXXVII, p. 160.

crois donc que c'est par erreur que Prévost a attribué au corps qu'il a obtenu la formule $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{AzH}^2 \\ | \\ \text{COO C}^6 \text{H}^5 \end{array}$ et que l'action d' AzH^3 sur le chloracétate de phényle donne tout d'abord de la chloracétamide, mais pas de glycolate de phényle.

B. ACTION DE L'ANILINE. — L'action de l'aniline est différente de celle de l' AzH^3 , car elle commence par déplacer la fonction chlorure, avant la fonction éther. L'aniline donne naissance à deux produits, suivant les quantités réactionnelles et la température de la réaction.

1° *Préparation du phénylglycolate de phényle*
 $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{AzH C}^6 \text{H}^5 \\ | \\ \text{COO C}^6 \text{H}^5 \end{array}$. Je chauffe une molécule de chloracétate de phényle au bain-marie vers 80° , pendant une heure, avec deux molécules d'aniline. La masse cristalline, lavée à l'eau pour enlever le $\text{C}^6 \text{H}^5 \text{AzH}^2 \text{HCl}$, se transforme en un liquide jaunâtre qui cristallise dans l'éther ou dans l'alcool froid. Pour obtenir ce corps pur, le meilleur moyen est de le dissoudre dans l'alcool froid et de le précipiter par addition d'eau. L'amine ainsi préparée est en petites paillettes incolores plus pures que celles obtenues par cristallisation et fondant à 82° - 83° .

L'analyse a donné :

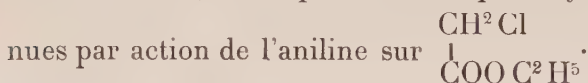
Matière	0 ^{gr} 2119
Volume d'azote	11 ^{cmc} 5
Pression	752 ^{mm} 1
Température	18°

Soit en centièmes :

Trouvé	Az 6,29
Calculé pour $C^{14}H^{13}O^2Az$. . .	Az 6,17

Ce phénylglycocolate de phényle semble être assez stable; il est insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques et dans les acides.

Cet éther phénolique, chauffé pendant une heure et demie avec de l'alcool absolu, se transforme en éther éthylique avec mise en liberté de phénol. J'ai ainsi obtenu du *phénylglycocolate d'éthyle* en paillettes fusibles à 56°, identiques à celles que Meyer¹ a obtenues par action de l'aniline sur



L'analyse a donné :

Matière	ogr 2889
Volume d'azote.	18 ^{cmc} 8
Pression	756 ^{mm}
Température	18°

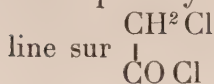
Soit en centièmes :

Trouvé	Az. 7,56
Calculé pour $C^{10}H^{13}O^2Az$. . .	Az. 7,81

2° *Préparation de la phénylglycocolanilide.*
 $CH^2AzHC^6H^5$
 $|$
 $COAzHC^6H^5$. A l'ébullition, l'aniline (3 mol.) déplace en outre la fonction éther phénolique dans le chloracétate de phényle, et donne ainsi une amide-amine qui s'obtient en lavant à l'eau sodique le produit réaction-

¹ Meyer, *Deutsch. Chem. Ges*, 1875, t. VIII, p. 1156.

nel pour enlever le phénol, puis en dissolvant le résidu dans l'alcool et en précipitant par l'eau. J'obtiens ainsi de petites paillettes fusibles à 111°-112° identiques à celles que Meyer a préparées par action directe de l'ani-



Analyse :

Matière	0 ^{gr} 3155
Volume d'azote.	34 ^{cmc} 2
Pression	751 ^{mm}
Température.	19°

Soit en centièmes :

Trouvé	Az 12,54
Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ O Az ² . . .	Az 12,3

C. ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE. PRÉPARATION DU PHÉNYLHYDRAZINACÉTATE DE PHÉNYLE. $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{AzH—AzH C}^6 \text{H}^5 \\ | \\ \text{CO O C}^6 \text{H}^5 \end{array}$

La phénylhydrazine réagit comme l'aniline, mais avec plus d'énergie, sur le chloracétate de phényle. Aussi doit-on effectuer la réaction au sein du benzène, au bain-marie, à 50° pendant un quart d'heure. On obtient alors, par cristallisation dans le benzène, des cristaux qui sont purifiés par dissolution dans l'alcool et par précipitation par l'eau. Le corps ainsi préparé est en paillettes incolores fusibles à 93°-94°.

Matière.	0 ^{gr} 2543'
Volume d'azote	24 ^{cmc} 5
Pression	749 ^{mm} 4
Température	18°

Soit en centièmes :

Trouvé.	Az 11,18
Calculé pour $C^{14}H^{14}Az^2O^2$. . .	Az 11,57

D. ACTION DE LA PYRIDINE. PRÉPARATION DE LA COMBINAISON MOLÉCULAIRE. C^5H^5Az $\begin{smallmatrix} CH^2Cl \\ | \\ COOC^6H^5 \end{smallmatrix}$. La pyridine

semble ne pas réagir à froid sur le chloracétate de phényle : cependant, si on laisse en contact ces deux corps pendant plusieurs jours dans une cloche bien close où l'air est desséché par du chlorure de calcium, on obtient formation d'une masse cristalline au milieu d'un liquide visqueux.

Cette masse cristalline est très difficile à purifier ; néanmoins par de nombreux lavages à l'éther anhydre, on finit par obtenir une poudre jaunâtre se décompo-

sant à l'air humide en pyridine et $\begin{smallmatrix} CH^2Cl \\ | \\ COOC^6H^5 \end{smallmatrix}$, qui ne

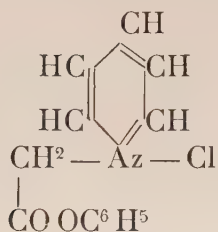
se conserve que sous une couche d'éther anhydre. Le dosage d'un échantillon préservé autant que possible du contact de l'air a donné les résultats suivants :

Matière	0 ^{gr} 2807
Volume d'azote	15 ^{cmc} 2
Température.	19°
Pression	749 ^{mm} 9

Soit en centièmes :

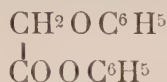
Trouvé	Az 6,33
Calculé pour $C^{13}H^{12}O^2ClAz$. . .	Az 5,61

Ce corps doit donc être considéré comme une combinaison moléculaire d'une molécule de pyridine et d'une molécule de chloracétate de phényle; sa formule doit être :

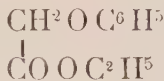


CHAPITRE III

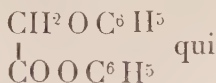
RÉACTIONS DU GLYCOLATE DIPHÉNYLIQUE



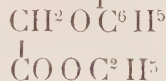
A. **Action de l'alcool éthylique.** — Le glycolate neutre de phényle chauffé avec l'alcool éthylique à la température d'ébullition de l'alcool se transforme en glycolate d'éthyle et de phényle



Dans cette réaction, c'est la fonction éther sel de



est transformée; la fonction éther oxyde est beaucoup plus stable. J'ai chauffé, à 80° pendant une heure, une molécule de glycolate diphénylique avec quatre molécules d'alcool éthylique absolu à l'ébullition. J'ai obtenu la saponification d'une molécule de phénol et un produit liquide qui, purifié par distillation dans le vide, passe à 145°-150° sous 20^{mm}. Ce corps est le glycolate mixte de phényle et d'éthyle



L'analyse a donné :

Matière	0 ^{gr} 2302
Acide carbonique	0 ^{gr} 5644
Eau	0 ^{gr} 1527

Soit en centièmes :

Trouvé.	{ C. 66,85
	{ H. 7,37
Calculé pour $C^{10}H^{12}O^3$	{ C. 66,66
	{ H. 6,66

L'éther que j'ai ainsi obtenu est identique à celui que Fritzche¹ a préparé par action de $\begin{array}{c} CH^2OC^6H^5 \\ | \\ COOH \end{array}$ sur l'alcool; il bout à 250° à la pression ordinaire, sa densité à + 17° est 1,1074.

(Fritzche donne 1,104 pour la densité à + 17° 5.)

De plus, cet éther mixte doit avoir la constitution $\begin{array}{c} CH^2OC^6H^5 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$, car dans l'action de l'alcool sur le glycolate diphenylique, c'est bien la fonction éther sel qui doit être transformée; en effet, j'ai signalé que cette fonction dans $\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ COOC^6H^5 \end{array}$ subit une transformation analogue sous l'action de l'alcool, tandis que l'acide phénoxyacétique $\begin{array}{c} CH^2OC^6H^5 \\ | \\ COOH \end{array}$ préparé par Fritzche² et par Giacosa³ est complètement stable à l'ébullition. La constitution de cet éther mixte est donc nettement établie.

B. Action de l'éthylate de Na. — J'ai fait réagir

¹ Fritzche, *Journ. f. prakt. Chem.* (2^e série), t. XX, 1879, p. 275.

³ Giacosa, *Journ. f. prakt. Chem.* (2^e série), t. XIX, 1878, p. 396.

l'éthylate de Na sur le glycolate neutre de phényle de deux manières.

1° Dans les conditions réactionnelles qui, avec $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$, m'ont donné $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$, c'est-à-dire, en ajoutant une solution alcoolique d'une molécule d'éthylate de Na à une solution d'une molécule d'éther phénolique dissous dans un mélange d'alcool et d'éther, j'ai obtenu l'éther $\begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ | \\ \text{CO OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$, comme il était facile de le prévoir.

2° Dans les conditions qui, avec $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$, donnent $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$, c'est-à-dire en ajoutant une solution de 2 molécules d'éthylate à une molécule de glycolate dissoute dans l'alcool et l'éther, je n'ai pas obtenu la transformation en glycolate diéthylique $\begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ | \\ \text{COOC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$, mais uniquement du glycolate mixte ; ce qui prouve que cette transformation d'un éther phénolique en éther alcoolique n'a pas lieu avec les éthers oxydes.

C. Action des bases azotées.

A. ACTION DE L' AzH^3 . En faisant passer un courant d' AzH^3 sec dans une solution éthérée de $\begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ | \\ \text{CO OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$, j'ai obtenu par évaporation de l'éther des cristaux qui, lavés à l'eau et à l'eau sodique, ont été purifiés par cristallisation dans l'alcool. Ils fondent à 102° et sont absolument identiques à l'amide $\begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ | \\ \text{CO AzH}^2 \end{smallmatrix}$ préparée par

Fritzche à partir de $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO OH} \end{array}$. L'analyse a donné les résultats suivants.

Matière	0 ^{gr} 2429
Volume d'azote	19 ^{cmc} 8
Pression.	750 ^{mm} 3
Température	19°

Soit en centièmes :

Trouvé	Az 9,41
Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^9\text{O}^2\text{Az}$. . .	Az 9,27

Cette phénoxyacétamide, aussi bien que le glycolate de phényle chauffé avec un excès d' AzH^3 alcoolique en tube scellé à 130°, ne se transforme pas en amide

amine $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{AzH}^2 \\ | \\ \text{CO AzH}^2 \end{array}$, mais on n'obtient toujours que $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO AzH}^2 \end{array}$.

D. ACTION DE L'ANILINE. A l'ébullition, l'aniline réagit sur le glycolate diphenylique et saponifie une molécule de phénol. Le produit réactionnel, cristallisé dans l'alcool, est formé d'aiguilles fondant à 99°-100°, insolubles dans l'eau et dans les acides, solubles dans les solvants organiques.

Ce corps est en tout identique à l'amide qui fut préparée par Fritzche¹ par action de l'aniline sur $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO OH} \end{array}$. C'est la *phénoxyacétanilide*.

¹ Fritzche, *Journ. f. prakt. Chem.* (2^e série), t. XX, 1879, p. 275.



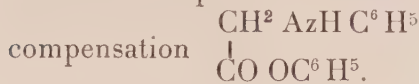
L'analyse a donné :

Matière	0 ^{gr} 2458
Volume d'azote	12 ^{cmc} 8
Pression.	752 ^{mm} 5
Température	19 ^o

Soit en centièmes :

Trouvé	Az 6,03
Calculé pour C ¹⁴ H ¹³ O ² Az . . .	Az 6,17

Les propriétés physiques de ce corps sont intéressantes à comparer avec celles de son isomère par



On voit en effet qu'elles ne sont pas identiques.

L'amine éther-sel fond à 82°-83° et est soluble dans les acides, l'amide-éther oxyde fond à 99°-100° et est insoluble dans les acides, cette différence dans les propriétés de ces deux corps montre bien que leur constitution est différente.

CONCLUSIONS

I

1° Les chlorocarbonates phénoliques sont, pour un certain nombre, préparés à l'état pur, par action ménagée d'une molécule de CO Cl^2 sur 1 molécule de phénate alcalin en solution aqueuse à 5 ou 10 0/0 ; les produits liquides obtenus peuvent être rectifiés dans le vide.

Corps décrits : chlorocarbonates de phényle, d'o. m. et p. crésyle, de gaïacol, de thymol, d'eugénol, de paramonochlorophénol, de trichlorophénol.

2° Les éthers carboniques symétriques des phénols monoatomiques sont, en général, préparés avec de bons rendements, par action d'une molécule de CO Cl^2 sur deux molécules de phénate alcalin en solution aqueuse à 70 0/0.

Corps décrits : carbonate d'o. m. et p. crésyle, d'eugénol, d'o. et p. monochlorophénol, de naphthol α et β .

3° Les carbonates mixtes alcooliques phénoliques sont préparés par chauffe des chlorocarbonates phéno-

liques avec les alcools à fonction simple (à une température d'autant plus élevée que le poids moléculaire de l'alcool est plus fort).

4° Les chlorocarbonates phénoliques réagissent sur les phénates alcalins en solution aqueuse concentrée pour donner les carbonates mixtes de deux phénols.

Corps décrits : carbonates mixtes de phénol et paracrésol, de phénol et gaïacol, de phénol et paramonochlorophénol, de gaïacol et p. monochlorophénol, de gaïacol et paracrésol.

5° A. Les carbamates phénoliques sont obtenus avec de bons rendements par action d' AzH^3 ou des amines mono et disubstituées sur les chlorocarbonates phénoliques.

B. Les bases trisubstituées décomposent les chlorocarbonates phénoliques et donnent des combinaisons moléculaires avec CO Cl^2 .

Corps décrits : carbamates de divers phénols ; phénylcarbazinate de phényle ; phénylcarbamates de phényle, de gaïacol ; dipropylcarbamate de phényle, etc... CO Cl^2 . $(\text{C}^5 \text{H}^5 \text{Az})^2$.

6° Les éthers mixtes et les carbamates obtenus à partir des chlorocarbonates phénoliques sont identiques à ceux qu'on peut obtenir, les uns à partir des chlorocarbonates alcooliques, les autres à partir de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Az H}^2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$.

7° Les carbonates diphénoliques, sous l'action des alcools à chaud, se transforment en carbonates mixtes alcooliques phénoliques, dans certaines conditions déterminées.

A. Les différents alcools expérimentés effectuent

cette transformation d'autant mieux, que leur poids moléculaire est plus fort.

B. Les carbonates dérivés des différents phénols subissent plus ou moins facilement cette transformation.

C. Cette réaction s'effectue beaucoup plus rapidement en présence des amines.

D. Les alcoolates alcalins transforment les carbonates phénoliques en carbonates mixtes alcooliques phénoliques avec de bons rendements.

E. Dans d'autres conditions également étudiées, les alcools et alcoolates transforment les carbonates diphenoliques en carbonates dialcooliques symétriques.

Ethers décrits : carbonates de phénol et des alcools : méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, butylique, isobutylique, isoamylique, heptylique, octylique, caprylique, allylique, benzylique; carbonates des crésols o. m. et p. et d'éthyle; de thymol, de p. monochlorophénol, de naphthol α et d'éthyle; orthocarbonate de naphthol β et d'éthyle; carbonate dibenzylique; carbonates de gaïacol et des alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, amylique.

II

Les éthers phosphoriques à fonction mixte ou à fonction complexe s'obtiennent, en général, par les procédés qui donnent naissance aux éthers carboniques.

1° Les phosphates mixtes alcooliques-phénoliques

sont préparés à partir des chlorophosphates alcooliques ou phénoliques. Les échantillons d'un même éther, obtenus en attaquant les trois fonctions chlorures de PhO Cl^3 de diverses manières, sont identiques entre eux.

2° L'action des alcools sur le phosphate triphénylique peut transformer celui-ci en phosphate mixte monoalcoolique-diphénolique; mais cette transformation en éther mixte est ici plus difficile que dans le cas du carbonate de phényle; l'action des alcoolates des amines (diméthylpipérazine exceptée) n'est guère plus énergique.

3° L'action de l'éthylate de Na dans des conditions précises remplace dans $\text{PhO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$ 1, 2 ou 3

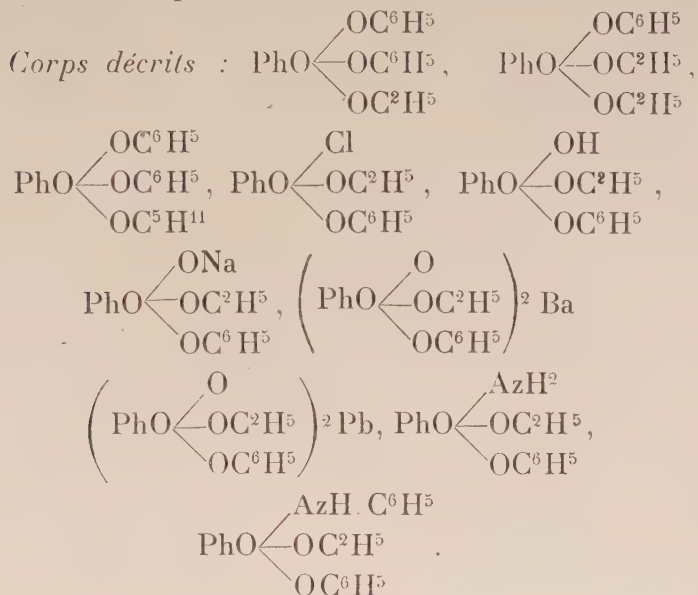
fonctions éthers phénoliques par 1, 2 ou 3 fonc-

tions éthers alcooliques en donnant $\text{PhO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{cases}$,

$\text{PhO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{cases}$ ou $\text{PhO} \begin{cases} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{cases}$.

4° Lorsque, parmi les 3 fonctions chlorures identiques entre elles de PhOCl^3 , ou parmi les 3 fonctions éthers d'un phosphate triphénolique on en remplace 2 par de nouvelles fonctions, la 3^{me}, qui reste conservée dans le produit résultant, acquiert des propriétés toutes spéciales; ces propriétés sont différentes de celles qu'avait chacune des 3 fonctions dans le corps primitif. C'est ainsi que dans plusieurs cas, au lieu d'obtenir un

éther mixte prévu par la théorie, on obtient des produits de décomposition de la molécule.



III

Dans plusieurs réactions, le chlorure d'acétyle monochloré $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{COCl} \end{array}$ ne se comporte pas comme COCl^2 ; les éthers glycoliques phénoliques diffèrent aussi des carbonates phénoliques.

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{COCl} \end{array}$ réagissant sur le phénol à chaud ou sur le phénate de Na au-dessous de 100° donne uniquement le chloracétate $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$.

2° Le glycolate diphénylique $\begin{array}{c} \text{ClH}^2\text{OC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$ est préparé par action du phénate de Na sec à 130° sur $\begin{array}{c} \text{ClH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{COCl} \end{array}$.

3° $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$ régissant :

A. sur les alcools et alcoolates, est transformé en chloracétate alcoolique, non en éther mixte,

B. sur AzH^3 , donne naissance à de la chloracétamide et non au glycolate de phényle,

C. sur les amines mono. et disubstituées, donne, soit des glycolates substitués de phényle, soit des amines-amides ; sur la pyridine, il donne une combinaison moléculaire.

4° Le glycolate diphénylique est transformé en éther mixte alcoolique très facilement par les alcools et alcoolates.

5° Il donne sous l'action des amines mono et disubstituées des phénoxyacétamides.

Corps décrits : glycolate diphénylique, phénylglycolate de phényle, phénylhydrazinacétate de phényle, combinaison moléculaire $\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$. $\begin{array}{c} \text{ClH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$, etc...

ERRATA

Page 15, ligne 12, lire $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$

— 16 — 14 lire carbamate, au lieu de carbonate.

— 28 — 7 lire $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^6 \text{H}^3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2 \\ \text{OCH}^3 \end{smallmatrix}$

au lieu de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^6 \text{H}^3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3 \\ \text{OCH}^3 \end{smallmatrix}$

— 40 — 4 lire (110)(110), au lieu de (110)(110).

— 41 — 9 lire $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^3 \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2 \\ \text{OCH}^3 \end{smallmatrix} \\ \text{OC}^6 \text{H}^3 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$

au lieu de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^3 \begin{smallmatrix} \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3 \\ \text{OCH}^3 \end{smallmatrix} \\ \text{OC}^6 \text{H}^3 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$

— 46 — 15 lire (110)(110) au lieu de (110)(110)

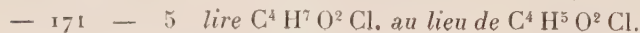
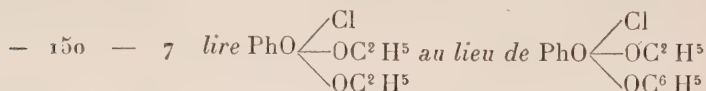
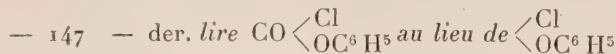
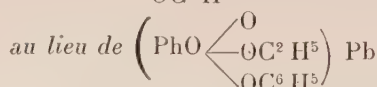
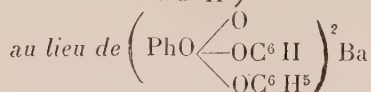
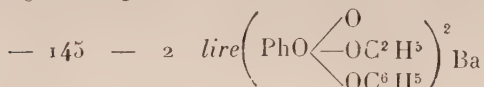
— 49 — 17 lire $\text{C}^{10} \text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}^{10} \text{H}^6$

au lieu de $\text{C}^{10} \text{H}^{15} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}^{10} \text{H}^{16}$

— 100 — 19 lire $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6 \text{H}^5 \\ \text{OCH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$

— 128 — 20 lire $\text{PhO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \\ \text{OC}^2 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$

Page 136, ligne 6 lire en présence de chlorure d'aluminium.



TABLE

AVANT-PROPOS	5
PREMIÈRE PARTIE. — ETHERS CARBONIQUES	13
CHAPITRE PREMIER. — <i>Action de l'oxychlorure de carbone sur les phénols et les phénates</i>	13
§ 1. Préparation des chlorocarbonates phénoliques	13
§ 2. Préparation des éthers carboniques symétriques des phénols	30
CHAPITRE II. — <i>Réactions des chlorocarbonates phénoliques</i>	52
1° Action de l'eau sur les chlorocarbonates phénoliques	52
2° Action des solutions alcalines sur les chlorocarbonates phénoliques	54
3° Action des solutions salines	55
4° Action des alcools à froid.	55
5° Action des alcools à chaud	56
6° Action des alcoolates alcalins sur les chlorocarbonates phénoliques	59
7° Action des phénols sur les chlorocarbonates phénoliques	60
8° Action des chlorocarbonates phénoliques sur les phénates alcalins	61
9° Action des bases azotées sur les chlorocarbonates phénoliques	65
CHAPITRE III. — <i>Réactions des carbonates phénoliques symétriques</i>	76
1° Action des différents alcools sur les carbonates phénoliques	79
2° Comparaison entre les réactions des carbonates des différents phénols.	87
3° Action des différentes bases en solution alcoolique sur les carbonates phénoliques.	88

4° Action des alcoolates alcalins sur les carbonates diphénoliques	94
5° Combinaisons des amines avec les carbonates phé- noliques	96
DEUXIÈME PARTIE. — ETHERS PHOSPHORIQUES.	123
CHAPITRE PREMIER. — <i>Réaction des chlorophosphates phénoliques</i>	126
I. Chlorophosphate monophénylique	126
II. Chlorophosphate diphénylique	138
III. Chlorophosphate monoéthylique-monophénylique	143
CHAPITRE II. — <i>Action des alcools et des alcoolates sur le phosphate triphénylique</i>	152
I. Action des alcools seuls	152
II. Action des alcoolates alcalins	155
A. Préparation du phosphate mixte monoéthy- lique-diphénylique	156
B. Préparation du phosphate mixte diéthylique- monophénylique	156
C. Préparation du phosphate triéthylique.	157
D. Action d'une molécule d'éthylate de Na sur le phosphate diéthylique-monophénylique	158
TROISIÈME PARTIE. — ETHERS GLYCOLIQUES	163
CHAPITRE PREMIER. — <i>Préparation du chloracétate de phényle et du glycolate diphénylique</i>	164
CHAPITRE II. — <i>Réactions du chloracétate de phényle</i>	170
1° Action des alcools	170
2° Action des alcoolates alcalins	171
3° Action des bases azotées	172
CHAPITRE III. — <i>Réactions du glycolate diphénylique</i> $\text{CH}^2 \text{OC}^5 \text{H}^5$ $\begin{array}{c} \\ \text{CO OC}^6 \text{H}^5 \end{array}$	181
A. Action de l'alcool éthylique.	181
B. Action de l'éthylate de Na	182
C. Action des bases azotées	183
CONCLUSIONS	187

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Etude de l'indice de réfraction des mélanges
d'alcool éthylique et d'eau.

Vu et approuvé :

Paris, le 2 mars 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX

Vu et Permis d'imprimer :

Paris, le 2 mars 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD

